

Karoliina Taipale

# Mikroaaltomärkäpolttomenetelmän käyttöönotto ja validointi ICP-MS-laitteella sekä vertaaminen perinteiseen happopolttomenetelmään

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

30.5.2017

Tekijä Otsikko  Sivumäärä Aika	Karoliina Taipale Mikroaaltomärkäpoltttomenetelmän käyttöönotto ja validointi ICP-MS-laitteella sekä vertaaminen perinteiseen happopoltttomenetelmään  53 sivua + 3 liitettä 30.5.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan tutkinto-ohjelma
Ohjaajat	Yliopettaja Jukka Niiranen Vanhempi asiantuntija Tapani Tuomi
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Työterveyslaitoksen työympäristölaboratorioiden yksikössä metallilaboratoriossa, jossa käsitellään ja analysoidaan metalleja ilmanäytteistä. Työn tarkoituksena oli ottaa käyttöön ja validoida uusi mikroaaltomärkäpoltttomenetelmä näytteiden käsittelyyn. Tähän asti näytteet on käsitelty perinteisellä happopoltttomenetelmällä hiekkahauteessa lämpölevyn päällä, mikä on aikaa vievää useine työvaiheineen. Mikroaaltomärkäpoltttomenetelmää verrattiin perinteiseen happopoltttomenetelmään.</p> <p>Validointi- ja vertailunäytteiden matriisiksi valittiin IOM-suodattimet, koska ne ovat yleisimmät analyysihin saapuvat näytteet, ja koska niille on julkaistu työhygieeninen mikroaaltomärkäpoltttomenetelmä. Mikroaaltouunin hajutusohjelmat oli luotu referenssimenetelmän <i>Elements by ICP</i>, NIOSH 7304:n ohjeen mukaan.</p> <p>Validoinnilla mikroaaltomärkäpoltttomenetelmälle määritettiin toteamis- ja määrittämissrajat. Myös sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus tutkittiin ja näille tuloksille laskettiin suhteelliset keskihajonnat ja tarkkuudet.</p> <p>Menetelmien vertailut tehtiin monielementtistandardiseoksilla ja keinopölyllä (<i>Urban Dust</i>, Nist ,1649b). Monielementtistandardiseoksilla oli vertailussa oli 22 elementtiä, joista saadut tulokset eivät poikenneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla 14 elementin kohdalla, mutta kahdeksan kohdalla menetelmien välillä oli tilastollisesti merkitsevä ero. Keinopölynäytteissä oli eroja menetelmien välillä muutamilla referenssimetalleilla ja saannot jäivät joidenkin referenssimetallien kohdalla alhaisiksi.</p> <p>Tulokset tarkkuuden ja toistuvuuden kohdalla olivat riittävän hyvät, joten mikroaaltomärkäpoltttomenetelmä soveltuu altistuksen arviointiin ja näytteiden käsittelyyn standardin SFS-EN 482 + A1 mukaan.</p> <p>Saatuja tuloksia käytetään osana FINASin arvioimaa mikroaaltomärkäpoltttomenetelmän validointia.</p>	
Avainsanat	Mikroaaltomärkäpoltto, mikroaaltouuni, näytteen käsittely, validointi, perinteinen happopoltto, menetelmien vertailu, ICP-MS

Author Title Number of Pages Date	Karoliina Taipale Commissioning and Validation of Microwave Digestion with ICP-MS and comparing it to the Traditional Acid Digestion 53 pages + 3 appendices 30 May 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Jukka Niiranen, Principal Lecturer Tapani Tuomi, Senior Specialist
<p>This thesis was carried out at the work environment laboratory unit of Finnish Institute of Occupational Health. The laboratory analyses among other things metals from air samples. The purpose of this study was the commissioning and validation of a new microwave acid digestion method for sample preparation. So far the samples have been prepared with a traditional acid digestion method in a heated sand bath, which is time consuming and contains several stages of work. The microwave acid digestion method was compared to the traditional acid digestion method.</p> <p>For the matrix of validation and control samples were chosen IOM-filters, because they are the most common samples coming for analysis and since a published reference procedure has recently become available. The acid digestion programs for microwave were created with reference method Elements by ICP, NIOSH 7304.</p> <p>In the validation the limits of detection and quantification were calculated for microwave acid digestion method. Also the repeatability of internal series and between series was examined, and for these results, the relative standard deviation and accuracy were calculated.</p> <p>The comparison of the methods was made with multi element standard solutions and Urban Dust (Nist, 1649b). The results with multi element standard solutions shows that out of 22 elements there were 14 elements which didn't have the difference between the two methods with a 95 % confidence interval. The Urban Dust sample results had differences between the methods with some of the reference metals, and the yields were low with some reference metals.</p> <p>The results of accuracy and repeatability were satisfactory, so microwave acid digestion method is valid for estimating exposure and preparing samples according to standard SFS-EN 482 + A1. The gained results are to be used as part of the validation of microwave digestion method evaluated by Finnish accreditation services (FINAS).</p>	
Keywords	Microwave digestion, microwave oven, sample preparation, validation, traditional acid digestion, comparing methods, ICP-MS

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Työhygieeniset metallianalyysit ilmanäytteistä	2
2.1	Ilmanäytteiden kerääminen	2
2.2	Metallit	3
3	Käytetyt reagenssit ja laitteet	6
4	Perinteinen happopoltto	10
5	Mikroaaltouuni ja -märkäpoltto	13
5.1	Mikroaaltouuni	13
5.2	Mikroaaltomärkäpoltto	15
6	ICP-MS	16
6.1	Näytteensyöttöjärjestelmä	17
6.2	Soihtu ja plasma	17
6.3	Väliosa	19
6.4	Häiriöiden poisto	20
6.5	Massaspektrometri	21
6.6	Detektori	21
6.7	Sisäinen standardi	22
7	Työn kulku	22
7.1	Teelehtikäsittely	22
7.2	Matriisin hajotuksen testaus puhtailla näytesyodattimilla	23
7.3	Standardiliuosten suunnittelu ja valmistus	23
7.4	Nollanäytteiden valmistus toteamis- ja määrittäysrajojen määrittämistä varten	24
7.5	Kontrollinäytteiden valmistus sarjan sisäisen ja ulkoisen toistuvuuden ja tarkkuuden määrittämiseksi	25
7.6	Keinopölynäytteiden valmistus menetelmien vertailua varten	25
7.6.1	Mikroaaltomärkäpolttomenetelmä	26
7.6.2	Perinteinen happopolttomenetelmä	27
7.7	Vertailunäytteiden valmistus seosstandardeilla	27

7.7.1	Vertailunäytteet mikroaaltohajotuksella	28
7.7.2	Vertailunäytteet perinteisellä happopolttomenetelmällä	28
7.8	Ajot ICP-MS -laitteella	29
8	Tulokset	30
8.1	Toteamis- ja määrittäysrajat	30
8.2	Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus	33
8.2.1	Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-1 (KO-10*)	33
8.2.2	Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-10 (KO-100*)	34
8.2.3	Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-2000	35
8.3	Tarkkuus	36
8.3.1	Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-1 (KO-10)* tuloksille	36
8.3.2	Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-10 (KO-100)* tuloksille	37
8.3.3	Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-2000 tuloksille	38
8.4	Vertailu monielementtistandardiseoksilla	39
8.4.1	Beryllium	40
8.4.2	Boori	41
8.4.3	Alumiini	42
8.5	Vertailu keinopölyllä	43
8.5.1	Nikkeli	44
8.5.2	Kupari	45
8.5.3	Kromi	47
9	Tulosten tarkastelu ja päätelmät	49
	Lähteet	51
	Liitteet	
	Liite 1. Monielementtistandardiseosten sisältämien metallien pitoisuudet	
	Liite 2. Standardivertailunäytteiden tuloksia	
	Liite 3. Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia	

## Lyhenteet

DC	<i>Direct Current</i> , tasavirta
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i> , Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
IR	<i>Infra Red</i> , infrapuna- eli lämpösäteily
IS	<i>Internal Standard</i> , sisäinen standardi
K	<i>Kelvin</i> , lämpötilan yksikkö
KED	<i>Kinetic Energy Discrimination</i> , kineettisen energian diskriminaattori
mQ-vesi	Ionivaihdettu ja käänteisosmoosilla puhdistettu ultrapuhdas vesi, jonka ominaisvastus on 18,2 MΩ
MR / LOQ	Määrittäysraja / <i>Limit of Quantification</i>
p.a.	<i>AnalaR Normapur</i> , hapon puhtausluokitus
PM2.5	<i>Particulate Matter 2.5</i> , hiukkaset jotka ovat halkaisijaltaan pienempiä kuin 2,5 µm
PM10	<i>Particulate Matter 10</i> , hiukkaset jotka ovat halkaisijaltaan pienempiä kuin 10 µm
ppb	<i>Parts per billion</i> , mirjardisosa
QC	<i>Quality Control</i> , laadun tarkkailunäyte
RF	<i>Radio Frequency</i> , radiotaajuus

S.p.A.      *Super Purity Acid*, hapon puhtausluokitus

TR / LOD      Toteamisraja / *Limit of Detection*

v/v -%      Liuenneen aineen tilavuus liuoksen kokonaistilavuudesta

## 1 Johdanto

Opinnäytetyö suoritettiin Työterveyslaitoksella Helsingissä työympäristölaboratorioiden yksikössä laboratoriossa, jossa käsitellään ja analysoidaan metalleja työhygieenisistä ilmanäytteistä. Opinnäytetyön tavoite oli uuden mikroaaltomärkäpolttomenetelmän käyttöönotto ja validointi sekä mikroaaltomärkäpolton vertaaminen perinteiseen happopolttomenetelmään. Tulokset analysoitiin ICP-MS-laitteella.

Opinnäytetyön aihe perustuu tarpeeseen ottaa uusi ja nopeampi näytteenkäsittelytekniikka käyttöön, saada määritettyä sille toteamis- ja määritysrajat sekä toistuvuus ja tarkkuus sekä lisäksi tehdä vertailu perinteiseen happopolttomenetelmään mahdollisten erojen havaitsemiseksi. Vertailut tehtiin monielementtistandardiseoksilla ja keinopölyllä.

Laboratorion happopolttomenetelmällä esikäsitellään metalleja sisältäviä ilmanäytteitä, jotka analysoidaan ICP-MS-laitteella. Näytteet tarvitsevat esikäsittelyn matriisiin hajottamiseksi ja metallien saamiseksi liuosmuotoon analyysiä varten.

Työhygieenisia analyysejä tehdään työympäristöistä, joissa työskennellessä käytetään kemikaaleja tai muodostuu muita terveydelle haitallisia aineita ja yhdisteitä. Työterveyslaitoksen työympäristölaboratorio on FINASin akkreditoima testauslaboratorio (T013, EN ISO/IEC 17025) sekä Eviran hyväksymä laboratorio 2495/961/2008 ja on siten oikeutettu tekemään terveydensuojelulaissa (763/1994) annettujen säännösten edellyttämiä ja viranomaisille tarkoitettuja tutkimuksia. Käytössä olevat menetelmät perustuvat työhygieenisiin standardeihin tai referenssimenetelmiin. Laboratoriot osallistuvat useisiin kansainvälisiin vertailukierroksiin, ja työperäistä altistumista arvioitaessa saatuja tuloksia voidaan verrata sekä kansallisiin että kansainvälisiin raja- tai viitearvoihin. [1.]

Työterveyslaitos toimii työsuojelu- ja työterveysalan lakisääteisenä tutkimus- ja palvelutoimintaa varten olevana itsenäisenä julkisoikeudellisena yhteisönä ja on sosiaali- ja terveysministeriön johdon ja valvonnan alainen. [2.]



## 2 Työhygieeniset metallianalyysit ilmanäytteistä

Työntekijöiden terveyttä vaarantavien kemiallisten, biologisten ja fysikaalisten riskitekijöiden tunnistaminen ja kartoitus ovat työhygieenistä toimintaa. Työperäinen altistuminen, sen laatu ja altistava pitoisuustaso ovat selvitettävissä työhygieenisillä analyysillä. Työhygieenistä toimintaa on myös riskinarviointi sekä ongelmien torjumisen toteuttaminen. [1; 3.]

Työturvallisuuslain mukaan työnantaja on vastuussa työpaikan työtehtäväkohtaisista riskinarvioinneista ja työntekijöiden turvallisuudesta. Samanaikaisesti tulisi ottaa huomioon sekä haittaa aiheuttavat tekijät että niiden yhteisvaikutukset. On olemassa lakisääteisiä ohjearvoja työympäristön haittatekijöille. Näitä ovat esimerkiksi työpaikan ilman HTP-arvot (haitalliseksi tunnetut pitoisuudet), jotka on asettanut sosiaali- ja terveysministeriö. Myös biologisille altistusindikaattoreille on asetettu raja-arvoja. Nämä on otettava huomioon työnantajan toimesta selvittäessä työpaikan ilman laatua ja mahdollista työntekijöiden altistumista. Vähäiselläkin altistuksella sairastumisen riskiä lisäävät syöpävaaralliset aineet, joita alettiin ottaa järjestelmällisesti huomioon HTP-arvojen arvioinneissa vasta vuonna 1987. [4; 5.]

### 2.1 Ilmanäytteiden kerääminen

Epäpuhtauden pitoisuus ilmassa on käsityössä tyypillisesti suurinta juuri työntekijän hengitysvyöhykkeellä. Tämän takia altistumista arvioidaan henkilökohtaisesti, läheltä työntekijän hengitysvyöhykettä kerättyjen näytteiden avulla. [6, s. 311.]

Metallianalyysiin tulevat ilmanäytteet on kerätty aktiivisesti pumpulla suodattimille sykloni- ja IOM-keräimillä sekä aktiivihiiileen. Lisäksi passiivisesti kerättyjä pyyhintänäytteitä saapuu laboratorioon, kuten myös materiaalinäytteitä, esimerkiksi maalinpaloja. Nämä näytteet ja suodattimet käsitellään perinteisellä happopolttomenetelmällä. Aktiivihiihinäytteitä ei hajoteta perinteisellä happopolttomenetelmällä.

IOM- ja syklonikeräimiä käytetään hengitettävien jakeiden keräämiseen. Ilmassa on hiukkasia, joihin voi olla kiinnittyneinä raskasmetalleja. Nenän ja suun kautta hengittyvä pöly koostuu keuhko- tai alveolijakeesta. Keuhkojake koostuu hengitettävistä hiukkasista,

jotka ovat halkaisijaltaan alle 10 µm (PM10). Hengittäessä nämä hiukkaset voivat kulkeutua keuhkoputkiin asti. Hengittyvän pölyn mittauksiin on olemassa erilaisia keräimiä. Suomessa käytetään eniten IOM-keräintä (*IOM sampler*, SKC). IOM-keräimen rungon halkaisija on 37 mm ja kasetin suuosan halkaisija 15 mm. Yleensä näytteet kerätään halkaisijaltaan 25 mm:n selluloosaesterisuodattimelle pumpuilla virtausnopeuden ollessa 2 l/min. [6, s. 350; 7; 8.]

Pienhiukkasiksi ja alveolijakeeksi kutsutaan halkaisijaltaan alle 2,5 µm:n kokoisia hiukasia (PM2.5). Pienhiukkaset kulkeutuvat syvemmälle hengitystiehyihin alveoleihin asti hengitysilman mukana. Alveolit ovat keuhkorakkuloita, jotka sijaitsevat keuhkojen pienten ilmatiehyiden päässä. Elimistön kaasujen vaihto tapahtuu siellä. Erilaisten syklonien avulla kerätään pölyn alveolijaetta. G5-3-syklonia (*G5-3 Multiple-inlet Cyclone*, SKC) käytetään Suomessa yleisimmin. Syklonissa on kolme aukkoa, joiden läpi imetään ilmaa 2,75 l/min. Alveolijakeen hiukkaset kulkeutuvat suodattimelle, joka on 37 mm:n kasetissa kiinnitettynä sykloniin. Sen sijaan isommat hiukkaset putoavat syklonin pohjalle. [6, s. 351; 7; 8.]

## 2.2 Metallit

Metallit ovat kiinteitä aineita poikkeuksena elohopea, joka on neste ja höyrystyy jo huoneenlämpötilassa. Tavallisin altistumistapa metalleille on hengitysteitse pölyjen ja huu-rujen muodossa. Metallien työstössä syntyy metallipölyä, ja metallien sulatuksessa muodostuu huu-ruja, joita syntyy myös muissa kuumissa prosesseissa kuten hitsauksessa. [6, s. 116; 9, s. 19.]

Jotkut metallit ovat elimistölle välttämättömiä pienissä pitoisuuksissa. Ne voivat tehostaa biologisia toimintoja esiintyessään entsyymien kofaktoreina. Veren hemoglobiini kuljettaa rautaan sitoutuneita happimolekyyliä keuhkoista muualle elimistöön. Koboltti on olennainen osa B<sub>12</sub>-vitamiinia. Ylimäärin esiintyessään metallit voivat olla myrkyllisiä ja aiheuttaa jopa syöpää. Metallit eivät hajoa elimistössä. Tämän seurauksena ne viipyvät elimistössä, kunnes ne erittyvät. Esimerkiksi kadmiumin biologinen puoliintumisaika on jopa 15–20 vuotta. [10 s. 3, 6, 17.]

Metallit eivät ole yhtenäinen ryhmä. Metalleilla ja niiden yhdisteillä ei ole samoja fysikaalis-kemiallisia, biologisia ja myrkyllisiä ominaisuuksia. Eniten tutkittuja metalleja ovat arseeni, kadmium, lyijy, mangaani ja elohopea. Alumiinin on osoitettu olevan erittäin haitallista keskushermoston toiminnalle. Antimoni ja koboltti voivat aiheuttaa sydän- ja verisuonisairauksia. Immuunijärjestelmää häiritseviä metalleja ovat platina, palladium ja beryllium. Niin kutsuttua pölykeuhkoa aiheuttavat alumiini, antimoni, barium, koboltti, rauta, tina ja wolframi. Pölykeuhko on parantumaton sairaus, jossa keuhkoihin syntyy arpikudosta ja normaali keuhkokudos tuhoutuu. Vaikka altistuminen loppuisi, pölykeuhko voi edetä ja johtaa kuolemaan. IARC (*International Agency for Research on Cancer*) on luokitellut mm. arseenin, kromin ja nikkelin karsinogeenisiksi metalleiksi. Myös beryllium ja kadmium on luokiteltu karsinogeenisiksi, näistä jälkimmäinen aiheuttaa keuhko- ja eturauhassyöpää. Mahdollisesti syöpävaarallisia metalleja ovat esimerkiksi lyijy ja kobolttiyhdisteet. [10, s. 7, 11; 11.]

Metalleille ja metalliyhdisteille altistutaan tuotannollisissa työpaikoissa, joissa niitä käsitellään. Työskentely mm. kaivoksissa, pintakäsittelylaitoksissa, valimoissa ja maalaimoissa altistaa haitallisille metalleille. Raskaassa työssä hengitys usein voimistuu, jolloin elimistöön voi imeytyä enemmän haitallisia aineita. Asianmukaisen hengityssuojaimen käyttö suojaa yleensä riittävästi. Sivulla 5 taulukossa 1 esitellään analysoitavien metallien ja metalliyhdisteiden HTP-arvoja. [5.; 6, s. 311.]

**Taulukko 1. Analysoitavien metallien ja metalliyhdisteiden HTP-arvoja 8 tuntia kestäväälle altistukselle [5.]**

HTP-arvot (8 h)	mg/m <sup>3</sup>
Alumiini, hitsaushuurut	1,5
Alumiini, liukoiset yhdisteet	2
Alumiinin fluoridit	1
Alumiinisulfaatti	1
Antimoni ja sen yhdisteet	0,5
Arseeni ja sen epäorgaaniset yhdisteet	0,01
Barium, liukoiset yhdisteet	0,5
Beryllium ja sen yhdisteet	0,0001
Booritribromidi	10
Booritrifluoridi	2,8
Boraatit	0,5
Elohopea ja sen epäorgaaniset yhdisteet	0,02
Elohopean alkylyyhdisteet	0,01
Kadmium ja sen yhdisteet	0,004
Koboltti ja sen epäorgaaniset yhdisteet	0,02
Kromi ja sen (II,III)-yhdisteet	0,5
Kromi-(VI) ja sen yhdisteet	0,005
Kupari ja sen yhdisteet	0,02
Lyijytetraetyyli	0,075
Lyijytetrametyyli	0,075
Mangaani ja sen epäorgaaniset yhdisteet	0,2
Molybdeeni ja sen liukoiset yhdisteet	0,5
Mangaani-(II) ja sen epäorgaaniset yhdisteet	0,02
Nikkeli, metalli	0,01
Nikkeli, yhdisteet	0,05
Nikkeli-(II), yhdisteet	0,01
Nikkelikarbonyyli	0,001
Rauta, liukoiset suolat	1
Rautadisyklopentadienyli	10
Rautaoksidi, huurut	5
Seleenin ja sen yhdisteet	0,1
Seleenihexafluoridi	0,4
Sinkkikloridi, huurut	1
Sinkkioksidi, huurut	2
Sinkkistearaatti	10
Tallium ja sen liukoiset yhdisteet	0,1
Telluuri ja sen yhdisteet	0,1
Telluurihexafluoridi	0,2
Tina ja sen epäorgaaniset yhdisteet	2
Tina, oksidi, huurut	2
Tina, orgaaniset yhdisteet	0,1
Tinavety	0,1
Uraani ja sen liukenemattomat yhdisteet	0,2
Uraani ja sen liukoiset yhdisteet	0,05
Vanadiinipentoksidi	0,02

### 3 Käytetyt reagenssit ja laitteet

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja, laitteita ja välineitä.

Väkevää typpihappoa (65 %, p.a.) käytettiin mikroaaltomärkäpoltossa reagenssina. Nitric Acid 65 % AnalaR Normapur, VWR Chemicals. Cas: 7697-37-2, lot: 16I164025.



Väkevää teknistä typpihappoa (68 %) käytettiin mikroaaltouunin astioiden pesuun. Nitric Acid 68 % Technical, VWR Chemicals. Cas: 7697-37-2, lot: 16D124015.



Väkevää typpihappoa (67–69 %, S.p.A.) käytettiin reagenssina perinteisessä happopolt-tomenetelmässä. Nitric Acid 67-69 % S.p.A. Super Purity Acid, Romil. Cas: 7697-37-2, Batch: W646455.



Väkevää suolahappoa (34–37 % S.p.A.) käytettiin reagenssina perinteisessä happopolt-tomenetelmässä. Hydrochloric Acid 34-37 %, S.p.A. Super Purity Acid, Romil. Cas: 7647-01-0, batch: N647445.



Monielementtistandardiseosta (Merck VI) käytettiin kalibrointiliuosten, toistuvuusnäytteiden ja standardivertailunäytteiden valmistamiseen. ICP multi-element standard solution VI for ICP-MS (30 elements in dilute nitric acid (6 %), Certipur, Merck. Elements 10 mg/l: Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te, Tl, U, V. Elements 100 mg/l: As, B, Be, Fe, Se, Zn. Elements 1000 mg/l: Ca.



Monielementtistandardiseosta (VWR) käytettiin toistuvuusnäytteiden ja standardivertailunäytteiden valmistamiseen. Etalon Multi element ICP, VWR Chemicals. 100 mg/l: Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn in 5 % HNO<sub>3</sub>. Product: 85006.186, Lot: F26332.



Standardien valmistukseen, toistuvuusnäytteiden valmistukseen ja monielementtiseosstandardeilla vertailunäytteiden valmistukseen käytettiin lisäyksenä elementtejä Sb, Sn ja Ti:

Antimony standard solution, 1000 mg/l, Certipur, Merck KGaA. Lot: HC935738.

Tin element reference solution, 1000 ppm, Romil. Batch: C6330433, lot: E3SN4.

Titanium element reference solution, 1000 ppm, Romil. Batch: E539398, code: E3T12.

mQ-vettä käytettiin mikroaaltomärkäpoltossa ja kaikkien näytteiden laimentamiseen.

ICP-MS-laitteen kalibrointiin käytettiin referenssiliuosta: ICP Calibration mix IR7, multi-element reference solution, Romil. 7 components: Ba, Bi, Ca, In, Li, U 1 ppm each. Matrix: HNO<sub>3</sub> 2 % / HCl 0,5 %.

IS-liuos oli valmistettu itse elementeistä Pt, In, Ge ja Y:

Platinum 1000 ppm, element reference solution, Romil. Matrix: HCl 5 M.



Indium 1000 ppm, element reference solution, Romil. Matrix: HNO<sub>3</sub> 0,5 M.



Germanium 1000 ppm, element reference solution, Romil. Matrix: H<sub>2</sub>O.



Keinopölyä (Urban Dust) käytettiin menetelmien vertailussa referenssimateriaalina. Urban Dust, Standard Reference Material, National Institute of Standards & Technology. 1649b.

IOM-suodattimia käytettiin matriisina kaikissa näytteissä. Mixed Cellulose Esters Membrane, nitrocellulose membrane, Merck Millipore. Filter Type 0,8 µm, AAWP, REF AAWP02500.



Syklonisuodattimia käytettiin testihajotuksessa mikroaaltouunilla. Filter, MCE, Low BGD. SKC Omega Specialty Division 225-5. 0,8 µm, 37 mm. Lot: 17599-7E0-344, 1-724-941-9701. Oy Chroma-Lab ab.

Suodatinpaperia käytettiin testihajotuksessa mikroaaltouunilla. Whatman Filter Papers, ashless, diameter 55 mm. Cat. no: 1441-055, GE Healthcare Life Sciences.

Käytetty mikroaaltouuni: CEM Mars 6.

Käytetty ICP-MS-laitteisto: iCAP RQ ICP-MS, Thermo Scientific.

Muita käytettyjä laitteita ja välineitä olivat vetokaappi, lämpölevy, hiekkahaude, mittapulot, suppilot, automaattipipetit, annostelijat, vialit, näytepullot, spaatteli ja pinsetit.



#### 4 Perinteinen happopoltto

Happopoltto on alkuaineanalytiikassa käytetty märkähajotusmenetelmä. Märkähajotuksessa tavoitteena on hajottaa orgaaninen materiaali jotakin liuosta lisäämällä. [12, s. 142.]

Näytesuodattimet hajotetaan ja niiden sisältämät metallit saadaan liukoiseen muotoon kuumalla happokäsittelyllä. Suodattimet on tähän asti hajotettu perinteisessä happopoltossa hiekkahauteessa, joka on aikaa vievää.

Perinteinen happopoltto tapahtuu vetokaapissa hiekkahauteessa, jota kuumentaa lämpölevy. Jos näytteestä analysoidaan vain happoon liukenevia metalleja, polttoa edeltävänä päivänä suodatinnäytteet laitetaan 25 ml:n erlenmeyereihin ja lisätään 2,5 ml väkevää typpihappoa (p.a). Näytteiden annetaan esihajota yön yli. Seuraavana päivänä suodattimet ovat hajonneet, mutta liuos on vielä sameaa. Lisätään 2,5 ml väkevää suolahappoa (p.a.). Vetokaappiin säädetään maksimipoistoteho ja laitetaan vesikierto päälle, jotta poistoilmaputkistot eivät altistuisi suurille happopitoisuuksille. Lämpölevyn tehoksi säädetään 75 W ja lämpölevyn lämpötila asetetaan 200 °C:seen. Astiat laitetaan hiekkään niin, että nestepinta on hiekan yläreunan tasolla, päälle kellolasit hivenen raollaan, ettei näyte pääse roiskumaan. Aluksi hapot alkavat reagoida ja hieman kuplia. Kupliminen rauhoittuu pian ja näytteiden annetaan olla hauteessa, sekoitellen niitä välillä. Reaktion kuluessa astioihin vapautuu ruskeaa höyryä, typen oksideja. Noin kuuden tunnin päästä näyte on kirkasta ja haihdutus voi alkaa. Kellolasit poistetaan astioiden päältä ja hiekkahauteen lämpötilaa nostetaan 275 °C:seen. Happoliuokset haihdutetaan lähes kokonaan ja kun enää pisara on jäljellä, astiat nostetaan pois hiekkahauteesta. Jos astia pääsee kokonaan kuivumaan, voidaan menettää osa analyyteistä. Kun astiat ovat jäähtyneet, lisätään 1 ml väkevää typpihappoa ja annetaan liueta yön yli. Seuraavana päivänä näytteet voidaan laimentaa haluttuun tilavuuteen mittapulloon 25 ml:ksi, ja sen jälkeen näytteet ovat valmiita analysoitaviksi. Joskus myös suodatus on tarpeen. Kuvassa 1 on astioita hiekkahauteessa polton aikana.



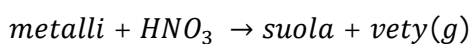
**Kuva 1. Hajotusastioita hiekkahauteessa**

Hajotuksessa käytetään lievimpiä olosuhteita, jotka riittävät näytteen täydelliseen hapettamiseen. Reagenssien vahvuus kasvaa taulukossa 2 alaspäin:

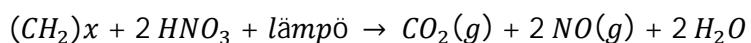
**Taulukko 2. Hajotusreagensseja laimeammasta vahvimpaan [12, s.143].**

Hajotusreagenssit
Vesi
Laimea typpihappo
Typpihappo ja suolahappo
Typpihappo ja rikkihappo
Typpihappo ja perkloorihappo
Typpihappo, perkloorihappo, fluorivetyhappo
Kuningasvesi (3:1 HCl:HNO <sub>3</sub> )

Typpihappo on hapettava happo ja yleisimmin käytetty happo orgaanisen matriisin hajottamisessa. Sen hapetuspotentiaali kasvaa lämpötilan kohotessa. Typpihappo liuottaa useimpia metalleja, muodostaen liukoisia metallinitraatteja [13, s. 55.]:



Orgaaniset suodattimet hajoavat seuraavan yhtälön mukaisesti:



Typpihappo on tehokkaampaa käytettäessä yhdessä suolahapon kanssa. Suolahappo on heikosti pelkistävä happo, joka liuottaa monia metallikarbonaatteja, -peroksiedeja ja -hydroksiedeja. Yleisesti käytetään typpihapon ja suolahapon seosta, mutta booria sisältävät näytteet hajotetaan kuningasvedessä ja teflonastioissa, koska lasi häiritsee boorin määrittystä. Myös alumiinia sisältävät näytteet hajotetaan teflonastioissa kontaminaatioiden välttämiseksi. [13, s. 55.]

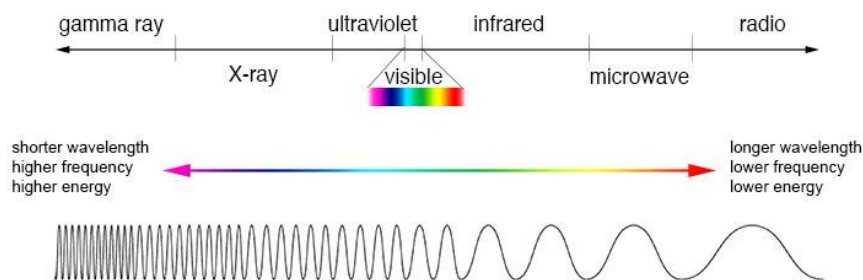
Mikäli samassa näytteessä tutkittavien analyyttien joukossa on happoliukoisten metallien lisäksi vesiliukoisia metalleja kuten kromi(VI) ja vesiliukoinen nikkeli, tehdään suodatinnäytteille ensin vesiuutto. Suodatinnäyte laitetaan 50 ml:n erlenmeyeriin ja lisätään 5 ml mQ-vettä ja annetaan uuttua tunti. Sen jälkeen saatu näyte suodatetaan 10 ml:n mittapulloon, jossa on 0,5 ml väkevää typpihappoa (p.a.) näytteen säilymisen parantamiseksi, ja täytetään mQ-vedellä merkkiin. Suodatukseen käytetty suodatinpaperi otetaan mukaan happopoltoon suodatinnäytteen kanssa. Erlenmeyeriin lisätään 7,5 ml väkevää typpihappoa (p.a.) ja annetaan vaikuttaa yön yli. Seuraavana päivänä näytteeseen lisätään 7,5 ml väkevää suolahappoa (p.a.), ja aloitetaan happopoltto. Polttoa jatketaan, kunnes näytesuodattimet ja suodatinpaperit ovat hajonneet ja näyte on kirkasta. Tähän menee yleensä 2–3 työpäivää, koska hajotettavaa materiaalia ja happoa on enemmän. Happo haihdutetaan poistamalla kellolasit ja nostamalla hiekkahauteen lämpötilaa 275 °C:seen. Kun astioissa on jäljellä vain pisara, ne nostetaan pois hauteesta, annetaan jäähtyä ja lisätään 1 ml  $\text{HNO}_3$ :a (p.a.) ja annetaan asettua yön yli. Seuraavana päivänä näytteet laimennetaan ajoa varten.

## 5 Mikroaaltouuni ja -märkäpoltto

### 5.1 Mikroaaltouuni

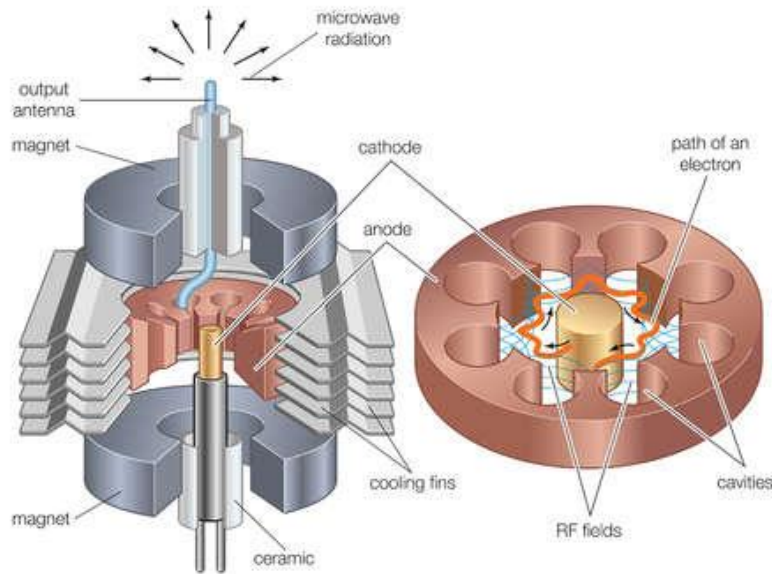
Mikroaaltotekniikkaa käytetään kiinteän näytteen hajotukseen ja sen saamiseen liuosmuotoon. Tämä saavutetaan laittamalla näyte ja väkevää happoa suljettuun astiaan mikroaaltosäteilyn vaikutuksen alaiseksi. Sekä hajotuksen nopeus että metallien liukoisuus lisääntyvät, verrattuna perinteiseen happopolttoon mikroaaltouuni lyhentää hajotusaikaa 50–75 %. [14.]

Mikroaallot ovat sähkömagneettista säteilyä, joka on valon nopeudella etenevää poikittaista aaltoliikettä, jossa sähkö- ja magneettikenttä ovat toisiaan vasten kohtisuorassa. Kuvassa 2 on sähkömagneettisen säteilyn spektri. Mikroaallot sijoittuvat pituudeltaan infrapuna- ja radioaaltojen väliin. [15.]



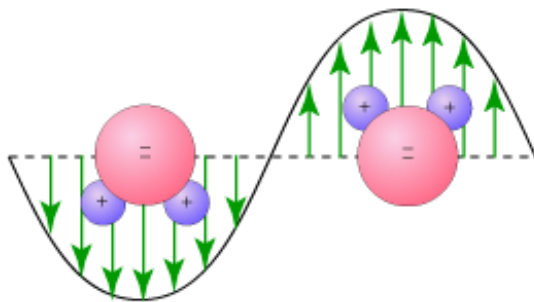
Kuva 2. Sähkömagneettisen säteilyn spektri [16].

Mikroaaltoja käytetään mikroaaltouuneissa ja tutkasovelluksissa. Aallot synnyttää komponentti nimeltä magnetroni (kuva 3). Keskellä magnetronia on katodi, metallisauva. Ontto sylinterinmuotoinen anodi ympäröi katodia. Katodi saa energian sähkövirrasta, ja kuumentumisen seurauksena elektroneja alkaa irrota katodista. Anodin päissä on voimakkaat magneetit, jotka synnyttävät magneettikentän kohtisuoraan sähkökenttää vastaan. Elektronit yrittävät suunnata katodilta anodille sähkökentän mukaisesti, mutta magneettikenttä pakottaa ne kiertämään anodin ja katodin välissä. Anodissa on onkaloita. Kun elektronit ohittavat anodin onkaloita, nämä resonoivat ja samalla syntyy mikroaaltoja. Mikroaaltosäteily, jota onkalot tuottavat, kerätään ja ohjataan aallonjohtimen kanavaan ja siitä eteenpäin mikroaaltouunin sisään. Samalla periaatteella aaltoja voidaan ohjata ilmaan antennin kautta tutkissa. [17.]



**Kuva 3. Magnetronin rakenne. [18]**

Mikroaaltosäteily saa aikaan aaltoilevan magneettikentän, mikä tarkoittaa sitä, että magneettikenttä vaihtaa jatkuvasti suuntaa ja sitä suuntaa, joka sähkökentän positiivisella ja negatiivisella varauksella on. Nämä suunnanmuutokset saavat polaariset molekyylit kuten vesimolekyylit kieppumaan samalla, kun ne yrittävät pysyä vaihtelevien varausten suuntaisina (kuva 4). Kun molekyylit kieppuvat, ne synnyttävät lämpöä. Lämpö kiihdyttää molekyyliliikettä ja lisää painetta hajotusastiassa. [19.]



**Kuva 4. Polaariset vesimolekyylit kieppuvat aaltoilevassa sähkökentässä. [20]**

## 5.2 Mikroaaltomärkäpoltto

Mikroaaltoavusteiset hajotukset tehdään korkeaa lämpötilaa kestävässä teflonastioissa, joissa on vähemmän adsorbtio pintaa ja siksi vähemmän kontaminaatiota metalleista kuin lasista valmistetuissa avonaisissa astioissa. Koska teflonastiat ovat umpinaisia, näytteen joukkoon ei pääse ilmassa leijuvaa pölyä tai muuta ylimääräistä. Suljettu ja paineistettu astia myös vähentää haihtumista, joten helposti höyrystyvät analyytit eivät pääse haihtumaan. [12, s. 143]

Astioita kuumennetaan yli hapon kiehumispisteen, joka lisää matriisin hajottamisen nopeutta merkittävästi. Teflonastiat läpäisevät mikroaaltoja, joten ne eivät heikennä näytteeseen tulevaa säteilyä. Laboratoriossa, jossa tämä työ suoritettiin, on käytössä CEM Mars 6 –mikroaaltouuni. Laitteessa on kaksi magnetronia laitteen takaseinässä. Täydellä teholla molemmat ovat käytössä, matalammalla teholla vain toinen, mutta toinen voi toimia tällöin pulsseina, mikäli lämpötilaa tarvitsee nostaa nopeammin.

Laitteessa on yksi kontrolliastia, joka on erilainen kuin muut astiat. Kontrolliastiassa on kaivo optiselle lämpötila-anturille, sekä myös liitäntä paineanturille, mutta se ei ole laboratorion mikrossa käytössä. Teflonastioiden päälle laitetaan teflonkansi ja sen päälle kiristyskansi, kontrolliastiassa muista poiketen näissä on reikä lämpötila-anturia varten. Astioiden ympärille laitetaan Kevlar-suojat, jotka estävät astioita laajenemasta ajon aikana. Astiat kiristetään telineisiin momenttiavaimen avulla ja telineet laitetaan pyörivälle alustalle. Kontrolliastiaan asetetaan lämpötila-anturi, jonka toinen pää kiinnitetään mikroaaltouunin sisäkatossa olevaan pistokkeeseen. Muiden astioiden lämpötilaa mitataan IR-sensorilla. Astiat ovat pyörivällä alustalla, joka pysähtyy pyöriessään IR-sensorin kohdalla mitaten kulloinkin kohdalla olevan astian lämpötilan astian pohjan kautta. Samaan ajoon mahtuu kerralla maksimissaan 12 astiaa.

CEM Mars 6 -mikroaaltouunin *One Touch* -menetelmät tulevat laitteen mukana. *Classic Methods* -menetelmät käyttäjä voi luoda itse. Näytteiden hajotusohjelmat laadittiin referenssimenetelmä NIOSH 7304:n, *Elements by ICP (Microwave Digestion)* mukaan. Ohjelmiin sisältyy lämpötilagradientti, jonka aikana lämpötilaa nostetaan hitaasti tavoitelämpötilaan. Tavoitelämpötilaa ylläpidetään tietyn ajan, jonka jälkeen laite aloittaa astioiden jäähdytyksen. Hajotusohjelmat on tehty ottaen huomioon astioiden lukumäärä ajossa, ja laitteen teho lisääntyy astioiden lukumäärän myötä. Mikäli lämpötila nousee gradientin

aikana liian nopeasti tai liian korkeaksi, laite säätää lämpötilaa tarpeen mukaan ja pudottaa tehoa hetkellisesti.

Hajotuksen ja jäähtymisen jälkeen astiat avataan kiristysruuvia kääntämällä momenttiavaimella hitaasti vetokaapissa. Annetaan happohöyryjen haihtua vetokaappiin ennen näytteiden laimennusta mQ-vedellä 25 ml:ksi.

Teflonastioiden pesu tapahtuu mikroaaltouunin ohjelmoidulla pesuohjelmalla. Pesun jälkeen astiat huuhdellaan hyvin mQ-vedellä ja laitetaan lämpökaappiin kuivumaan. Astioiden kansia ei saa laittaa lämpökaappiin, joten ne huuhdellaan ja kuivataan pyyhkimällä.

## 6 ICP-MS

Lähes kaikki alkuaineet ovat mitattavissa ICP-MS-laitteella. Ionilähteenä toimii induktiivisesti kytketty plasma, joka atomisoi ja ionisoi näytteen. Alkuaineet tunnistetaan massaluvun perusteella ja signaalin voimakkuuden avulla saadaan selville kunkin alkuaineen pitoisuus käyttämällä standardiliuoksia, joilla on tunnettu pitoisuus. [21, s. 204; 22.]

ICP-MS-tekniikalla voidaan mitata useita alkuaineita näytteestä samanaikaisesti. Kun saman alkuaineen eri isotoopeilla tulokset vastaavat toisiaan, on mittaustulos luotettava. Laboratoriossa on käytössä Thermo Scientificin iCAP RQ ICP-MS. Laite on melko uusi, nopea ja helppokäyttöinen. Se soveltuu hyvin pienten pitoisuuksien mittaamiseen, ja on vahvimmillaan raskailla alkuaineilla. Mittausalue on laaja, ja sekä pienet että suuret pitoisuudet on mahdollista mitata samalla ajolla. Korkeita alkuainepitoisuuksia sisältäviä näytteitä tarvitsee mahdollisesti laimentaa, ja kontaminaatioiden riski kasvaa. [22.]

Näytteistä voidaan ajaa ilman ennakkotietoja pyyhkäisyajo, jonka avulla näytteestä löytyvät alkuaineet voidaan kvalitatiivisesti tunnistaa. Mittaus käy nopeasti ja se kattaa koko mitattavan massalukualueen. Tätä voidaan käyttää semikvantitatiivisena mittaustapana. Kvantitatiivisesti valikoituja alkuaineita mitattaessa puhutaan ns. hyppelystä. Jokaiselle isotoopille on määritettävissä erikseen mittausaika. [22.]

## 6.1 Näytteensyöttöjärjestelmä

ICP-MS-laitteen näytteensyöttöjärjestelmä sisältää peristalttisen pumpun, sumuttimen, sumutinkammion ja soihdun. Peristalttinen pumppu kuljettaa nestemäisen näytteen sumuttimelle, jossa näyte yhdistyy argonkaasuun. Peristalttinen pumppu kuljettaa myös sumutinkammiosta poistuvan ylimääräisen nesteen jäteastiaan.

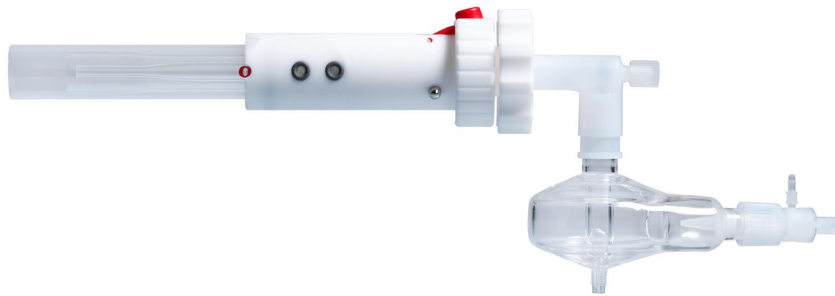
Näyte saadaan nestemäisestä aerosoliksi sumuttimessa (*nebulizer*). Argonkaasun virtauksella ja sumuttimen tyypillä voidaan vaikuttaa aerosolin ominaisuuksiin. Sumutin on tehty joko kvartsista tai teflonista, joista ensimmäinen on yleisempi ja joista jälkimmäinen kestää paremmin suuria happopitoisuuksia. [22.]

Sumuttimesta näyte jatkaa sumutinkammioon (*spray chamber*). Sumutinkammiota jäähdytetään laitteen suorituskyvyn parantamiseksi ja se on tehty kvartsista. Näyte kiertää sumutinkammiossa ja suurimmat aerosolipisarat tiivistyvät reunoille ja valuvat alas, josta ne kulkeutuvat jäteastiaan. Tämä parantaa laitteen herkkyyttä ja vähentää oksidipohjaisia häiriöitä. [22.]

## 6.2 Soihtu ja plasma

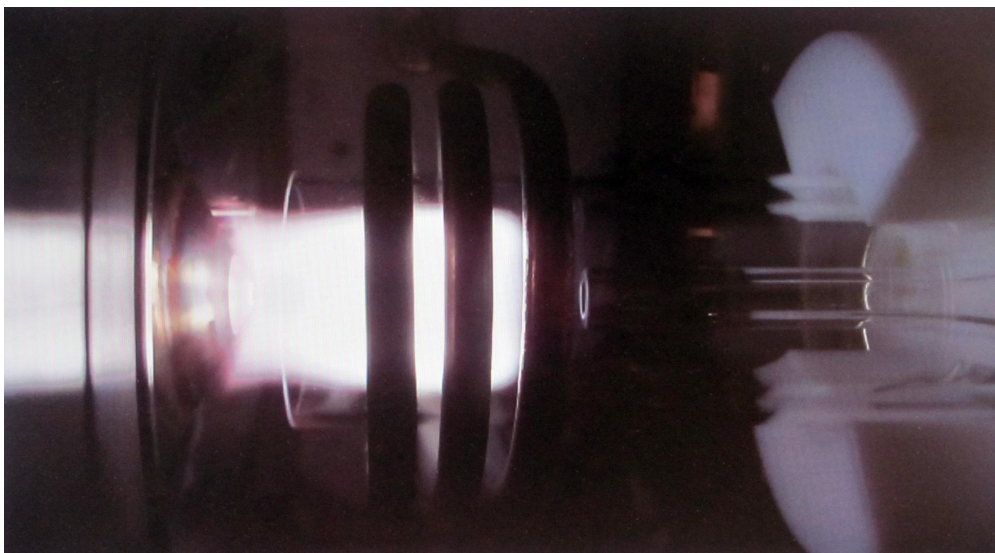
Sumutinkammiosta näyteaerosoli jatkaa argonvirtauksen mukana soihtuun (*torch*). Kuvassa 5 on käytetyn laitteen sumutinkammio ja soihtu. Plasma syntyy soihdussa, ja sen kuumuus on 6000–10 000 K. Plasman kuumuudessa näytteen liuotin haihtuu, näyte atomisoituu ja edelleen ionisoituu. Tesla-purkaus eli sähkökipinä ionisoi argonkaasun, jolloin syntyy positiivisesti varautuneita argonioneja ja vapaita elektroneja. Plasma pysyy toiminnassa radiotaajuudella aikaansaadun magneettikentän avulla, ja kun elektronit ja argonionit törmäävät neutraaleihin argonatomeihin, syntyy lisää argonioneja ja vapaita elektroneja. Kaasun liike-energia synnyttää lämpöä. Kuvassa 6 on videokameran kuva iCAP RQ:n plasmasta. [21, s. 83.]





Kuva 5. iCAP RQ:ssa soihtu on kiinniotetty horisontaalisesti. Sumutinkammio oikealla alhaalla. [23.]

Induktiivisesti kytketty plasma eli ICP (*Inductively Coupled Plasma*) on yleisin plasma-tyyppi. Soihtu on kvartsia ja koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta. Näyteaerosoli tulee soihtuun sisintä putkea pitkin argonvirtauksen mukana. Keskimmäisessä putkessa kulkeva argonkaasu jäähdyttää näytteensyöttäjäputken kärkeä ja työntää plasmaa eteenpäin. Uloimmassa putkessa kulkeva argonkaasu muodostaa plasman. Näyte kulkee soihdun läpi nopeasti, noin kahdessa ms:ssa. Siinä ajassa yhdisteet hajoavat ja atomisoituvat. [21, s. 84; 24.]



Kuva 6. iCAP RQ:ssa plasmaa voidaan tarkastella videokameralla. Näin voidaan tarkistaa soihdun kohdistus ja arvioida suolojen tai hiilen kertymää. [20] Keskellä soihtu ja käämit, vasemmalla näytteenkeruukartio.

### 6.3 Väliosia

Soihdun ja massaspektrometrin välissä on alue (*interface*), jossa plasman tuottamat ionit viedään normaali-ilmanpaineesta vakuumiin. Se koostuu näytteenkeruukartiosta (*sampling cone*), erotuskartiosta (*skimmer cone*) ja ionioptiikasta. Plasmaliekki kohdistetaan keskelle ensimmäistä kartiota, näytteenkeruukartiota. Näytteenkeruukartion ulkokehä on kuparia, keskusta nikkeliä tai platinaa. Keskellä kartiota on noin 1 mm:n kokoinen aukko, josta pääsee läpi osa näytteen ioneista ja muusta plasmakaasusta. Ettei näytteenkeruukartio ylikuumenisi, sitä jäähdytetään vesikierrolla. Kartion takana olevassa tilassa on pumpun avulla synnitetty alipaine. Matalampaan paineeseen saapuessaan plasmakaasu jäähtyy ja näytesumu leviää. Tässä vaiheessa paine on tyypillisesti 2–3 mbar. [24.]

Näytteenkeruukartion jälkeen näyte jatkaa erotuskartioon. Vain pieni osa näytteen positiivisesti varautuneista ioneista pääsee erotuskartion aukosta (halkaisija 0,4 mm) läpi. Erotuskartion takana on voimakas alipaine ( $10^{-6}$  mbar), joka saadaan aikaan kahdella turbopumpulla. [24.]

Kartioiden keskustat ovat tavallisesti nikkeliä, mutta platinakartiot kestävät paremmin kartioita kuluttavia happoja. Taulukossa 3 esitellään korkeimmat suositeltavat maksimipitoisuudet (v/v %) hapoille. Hapojen pitoisuudet suositellaan laimentamaan 5–10 kertaa matalammalle tasolle maksimipitoisuuksiin verrattuna. Kartioiden aukkojen tulee pysyä kunnossa ja kartiot kannattaa puhdistaa mahdollisimman harvoin. [22.]

**Taulukko 3. Kartioiden haponkestävyys [22.]**

Happo	Nikkeli	Platina
HCl	5	20
HNO <sub>3</sub>	5	20
HF	0,5	väkevä
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	10
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	1

Varausten erottumisen jälkeen positiiviset ionit hylkivät toisiaan. Raskaammilla ioneilla on suurempi kineettinen energia, ja ne liikkuvat hitaammin kuin kevyet, jotka joutuvat enemmän erilleen, ja laitteen herkkyys huononee. Ns. matriisiefekti syntyy, jos näytteessä on suuria pitoisuuksia raskaita alkuaineita. Tällöin kevyitä isotooppeja mitatta-

essa voi esiintyä voimakasta signaalin vaimenemista. Ionivirtaa pyritään ohjaamaan ionioptiikan avulla, joka koostuu sähköisistä linseistä. Linssien jänniteasetukset vaihtelevat tutkittavan massan mukaan, koska ionien kineettinen energia vaihtelee. [24.]

Sähköisten linssien tehtävinä on suunnata ionit sopivalla energialla ja kapeana säteenä kohti kvadrupolia. Ekstraktiolinssit ovat jännitteeltään negatiiviset ja ne vetävät positiivisia ioneja puoleensa ja kiihdyttävät ne eteenpäin seuraaville linseille. Ionisuihku kohdistuu kapeaksi vyöhykkeeksi Einzel-linssien avulla ja sen jälkeen näyte jatkaa matkaa fotonien pysäyttäjälle. Tämän jälkeen vain positiiviset ionit pääsevät kvadrupolianalyysaattorille. Detektori on herkkä plasmasoihdun emittoimille fotoneille, ja vain sopivasti varatut ionit halutaan päästää detektorille. [24.]

#### 6.4 Häiriöiden poisto

Spektraalisia häiriöitä voi esiintyä, jos tutkittavilla eri alkuaineiden isotoopeilla on samat massat. Isobaarisiksi häiriöiksi kutsutaan tilanteita, joissa esiintyy samanaikaisesti esimerkiksi  $^{114}\text{Cd}$  ja  $^{114}\text{Sn}$  tai  $^{58}\text{Ni}$  ja  $^{58}\text{Fe}$ . Näissä tapauksissa kannattaa käyttää jotakin toista alkuaineen isotooppia. Häiritsevän isotoopin vaikutus voidaan laskea tarvittaessa isotooppien suhteellisten osuuksien perusteella. [21, s. 205.]

Kvantitoinnissa esiintyvien häiriöiden poistamiseksi eri valmistajilla on erilaisia menetelmiä. Käytetyssä laitteessa on ennen massaerottelua törmäytyskammio, QCell-kaasukenno, jossa jälkimmäisestä kartiosta tullut näyte törmää heliumkaasuun. QCell-kaasukenno on toiminnassa KED-moodilla, ja tällöin voidaan minimoida polyatomisia häiriöitä. Ionien nopeus tasaantuu, ja samalla hajoavat argonista mahdollisesti syntyneet molekyyli-ionit kuten  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$  ja  $\text{ArCl}^+$ . QCell-kaasukennoa käytettäessä voidaan minimoida useiden alkuaineiden polyatomisia häiriöitä, joita aiheuttavat esim. C,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Na, S, Cl, Ar, ja Ca. KED (kineettinen energiadiskriminaattori) toimii energiasuodattimena ja minimoi polyatomisten yhdisteiden pääsyä kvadrupolille. Plasmakaasusta ja hapesta syntyvä  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  häiritsee  $^{56}\text{Fe}$ :n määrittystä ja se on yksi yleisimmistä polyatomisista häiriöistä. Tällöin kannattaa käyttää isotooppia  $^{54}\text{Fe}$ . [22.]

Seleenillä on isotoopit  $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$  ja seleenin määrittämisessä on ongelmia, koska argondimeerit  $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  ja  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  häiritsevät isotooppien  $^{78}\text{Se}$  ja  $^{80}\text{Se}$

mittausta. Tässä tapauksessa suositeltava isotooppi on  $^{78}\text{Se}$  mitattuna kennolla (KED), jolloin  $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  häiriö on mahdollista eliminoida. [22.]

## 6.5 Massaspektrometri

Ionit kiihdytetään kohti massaspektrometriä, joka erottelee ionit toisistaan. Erottelu tapahtuu ionin massan perusteella, ja yleensä ionilla on yhden arvoinen positiivinen varaus. Ionin lentorataan vaikuttaa sähkö- ja magneettikenttä. Laitteessa on mahdollisimman pieni paine, koska ionit erotellaan niiden lentoradan mukaan. Vakuumi synnytetään diffuusiopumpulla tai turbomolekyylipumpulla. [21. s. 123.]

Kvadrupolianalyssaattori on yleisin massa-analyssaattori. Se koostuu neljästä yhdensuuntaisesta sauvasta, ja ionit ohjautuvat niiden tuottamassa värähtelevässä sähkökentässä. Kvadrupolin sauvat toimivat pareittain ja vastakkaiset sauvat on kytketty sähköisesti toisiinsa. Tietyn massa/varaussuhteen omaavat ionit lentävät sauvaston läpi juuri niille sopivilla tasa- ja vaihtojännitteillä. Vain yksi massa/varaussuhde kerrallaan pääsee detektorille, koska sauvojen jännitettä vaihdetaan nopeassa tahdissa RF-taajuudella. Jokaisella alkuaineella on oma DC-RF -yhdistelmä, jonka aikana se pääsee kvadrupolisauvaston läpi detektorille. [20; 21, s.125.]

## 6.6 Detektori

Ionien energia muutetaan sähköpulsiksi detektorilla, joka on elektronimonistin. Kun ionit törmäävät elektronimonistimen sisäpintaan, irtaoo siitä elektroneja. Elektronit lentävät elektronimonistimen perää kohti ja törmäävät taas seinämään. Törmäyksessä vapautuu lisää elektroneja. Saatua signaali vahvistetaan, ja se on verrannollinen massa-analysaattorin läpäisevien ionien määrään. [21, s. 128.]

Detektori mahdollistaa samanaikaisen mittaamisen sekä pienille että suurille pitoisuuksille. Suuret pitoisuudet mitataan virtana, joka säästää detektoria ja pienet pitoisuudet mitataan pulsseina. Lineaarinen mittausalue on laaja, jopa ng/l–100 mg/l. [22.]

## 6.7 Sisäinen standardi

Näytteensyötössä, atomisoinnissa ja ionisoinnissa tapahtuvien häiriöiden poistoon käytetään näytteisiin lisättävää sisäistä standardia (*IS, Internal Standard*). Suositellaan, että tutkittavan alkuaineen ja sisäisen standardin ensimmäiset ionisaatioenergiat ovat mahdollisimman lähellä toisiaan. [25.]

Sisäisen standardin avulla otetaan huomioon laitteen herkkyydessä tapahtuvat vaihtelut, ryömintä ja näytteiden viskositeettimuutokset. Isotooppi, jota ei esiinny näytteessä valitaan sisäiseksi standardiksi. Sisäisenä standardina olevien alkuaineiden massojen on kuitenkin tärkeää olla lähellä tutkittavan alkuaineen isotoopin massaa. [21, s. 206.]

iCAP RQ:ssa mitattu lukema korjataan ohjelmiston avulla IS-saantoprosentilla ja sillä voidaan vaikuttaa mittaustulosten toistettavuuden optimointiin. Sisäinen standardi lisätään jokaiseen näytteeseen manuaalisesti. Käytetty IS-liuos valmistetaan laboratoriossa itse. [22.]

## 7 Työn kulku

### 7.1 Teelehtikäsittely

Laboratoriossa on käytössä CEM Mars 6 -mikroaaltouuni. Teflonastioiden liitokset muovautuvat käyttöänoton yhteydessä, joten uutena ne tuli ajaa sisään. Ensimmäisellä käyttökerralla tuli märkäpoltto tehdä kaasua muodostavalla materiaalilla, kuten esimerkiksi kuivilla teeledillä. Jokaiseen astiaan punnittiin teelettiä noin 0,5 g ja lisättiin 10 ml väkevää typpihappoa. Sisäänajo suoritettiin *Plant material* -ohjelmalla, joka löytyy laitteen mukana tulleista *One Touch* -menetelmistä.

*Plant Material* -ohjelman lämpötilagradientin aikana lämpötila nousee 15 minuutin kuluessa 200 °C:seen, jota ylläpidetään 10 minuuttia. Tämän jälkeen laite jäädyttää astioita vielä 20 minuuttia. Astioiden annettiin jäähtyä vielä huoneenlämmössä ennen avaamista. Hajotusohjelman jälkeen teelettiä oli näkyvissä, ja happoliuos oli vihreää. Sisältö kaadettiin happojätteeseen ja astiat pestiin pesuohjelmalla.

## 7.2 Matriisin hajotuksen testaus puhtailla näytesuodattimilla

Koska ei ollut vielä kokeiltu, hajoavatko suodattimet suunnitellulla 5 ml mQ-H<sub>2</sub>O ja 5 ml HNO<sub>3</sub> -yhdistelmällä, tehtiin testihajotukset mikroaaltouunilla puhtailla suodattimilla ja suodatinpapereilla. Ensimmäisessä hajotusajossa oli omissa astioissaan IOM- ja syklonisuodattimet. Hajotusohjelma oli laadittu NIOSH 7304:n mukaan. Hajotus onnistui, matriisi oli hajonnut ja liuokset olivat kirkkaita. Toisessa ajossa oli IOM- ja syklonisuodatin yhdessä suodatinpaperin kanssa. Käytettiin samaa ajo-ohjelmaa, ja myös tämä hajotus onnistui, matriisi oli hajonnut ja liuokset olivat kirkkaita, mutta hieman kellertäviä. Värillä ei kuitenkaan ole merkitystä. Taulukossa 4 on hajotukset ja käytetyt reagenssit.

**Taulukko 4. Testatut hajotukset ja reagenssien pipetointitaulukko.**

Matriisi	mQ-H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>
IOM-suodatin	5 ml	5 ml
Syklonisuodatin	5 ml	5 ml
IOM-suodatin ja suodatinpaperi	5 ml	5 ml
Syklonisuodatin ja suodatinpaperi	5 ml	5 ml

## 7.3 Standardiliuosten suunnittelu ja valmistus

Laboratoriossa on käytössä monielementtistandardiseos *Merck Multi element standard solution VI*, josta standardiliuokset tehtiin. Liuoksessa on 30 alkuainetta, joista useimpia on 10 mg/l, ja joitain 100 mg/l. Alkuaineet ovat 5 % HNO<sub>3</sub>-liuoksessa. Perinteisessä happopoltossa hapot haihdutetaan pois näytteistä lähes täysin, mutta mikroaaltomärkäpoltossa ei happoa pääse haihtumaan suljetusta astiasta.

Tavallisen näytteen hajotukseen käytettiin 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa, eli suodattimen lisäksi 10 ml nestettä, joka hajotuksen jälkeen siirrettiin 25 ml:n mittapulloon. Jäi siis vielä varaa huuhdella astiaa mQ-vedellä mittapulloon. Standardien lisääminen nostaisi ennestään liuosten tilavuutta, sitä enemmän, mitä suurempi standardi on kyseessä. Standardin lisäys kompensoitiin vähentämällä mQ-veden tilavuutta, pieniä standardipitoisuuksia ei tarvinnut kuitenkaan ottaa huomioon. Taulukossa 5 on standardiliuoksiin pipetoidut tilavuudet. Mikroaaltomärkäpoltton jälkeen astioiden sisältö siirrettiin 25 ml:n muoviseen mittapulloon ja täytettiin mQ-vedellä merkkiin.

Taulukko 5. Standardiliuosten pipetointitaulukko.

Standardi	Pitoisuus	V(Merck) 10 mg/l	mQ-H <sub>2</sub> O	V(HNO <sub>3</sub> )	V(tot)
	Me µg/l	µl	µl	µl	ml
St 1	1	2,5	5000	5000	25
St 10	10	25	5000	5000	25
St 100	100	250	5000	5000	25
St 1000	1000	2500	2500	5000	25
St 2000	2000	5000	0	5000	25

Seosstandardiin lisättiin siitä puuttuvat tina, antimoni ja titaani. Jokaisella on oma standardiliuos, jonka vahvuus on 1000 mg/l. Ensin tehtiin laimennos 100 mg/l pipetoimalla jokaista liuosta 1 ml 10 ml:n mittapulloon ja täyttämällä 5 % typpihapolla merkkiin. Valmistetusta 100 mg/l laimennoksesta tehtiin 10 mg/l-laimennos: pipetoitiin 1 ml 10 ml:n mittapulloon ja täytettiin 5 % typpihapolla merkkiin. Näin siksi, että laimennoksella 100 mg/l pienin standardi olisi ollut mahdoton pipetoida tarkasti (tilavuus 0,25 µl). Taulukossa 6 vihreällä merkityt ruudut ilmoittavat pipetoidut määrät.

Taulukko 6. Standardiliuokseen lisättävien tinan, antimonin ja titaanin seoksen pipetointitaulukko.

Standardi	V(Sn, Sb, Ti) 100 mg/l	V(Sn, Sb, Ti) 10 mg/l
	µl	µl
St 1	0,25	2,5
St 10	2,5	25
St 100	25	250
St 1000	250	2500
St 2000	500	5000

IOM-suodattimet laitettiin puhtailla pinseteillä teflonastioihin. Pipetoitiin standardit ja lisättiin 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Astiat suljettiin ja laitettiin mikroaaltouuniin ajoon *Classic Methods* -ohjelman Niosh 7304:n mukaan. Ajon jälkeen astioiden sisältö huuhdeltiin mQ-vedellä 25 ml:n muovisiin mittapulloihin ja täytettiin mQ-vedellä merkkiin.

#### 7.4 Nollanäytteiden valmistus toteamis- ja määrittäysrajojen määrittämistä varten

Tehtiin eri mikroajoilla suodatinnollanäytteiden hajotus. Jokaiseen laitettiin puhdas IOM-suodatin, lisättiin 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Ajot tehtiin *Classic Methods* -ohjelman Niosh 7304:n mukaan. Astioiden sisältö huuhdeltiin mQ-vedellä 25 ml:n muovisiin mittapulloihin ja täytettiin mQ-vedellä merkkiin.

## 7.5 Kontrollinäytteiden valmistus sarjan sisäisen ja ulkoisen toistuvuuden ja tarkkuuden määrittämiseksi

Sarjan sisäisen toistuvuuden määrittämiseksi tehtiin 6 rinnakkaista kontrollinäytettä samalla mikroajolla, ensimmäisellä ajolla pitoisuudelle 1 µg/l (KO-1) kuusi rinnakkaista näytettä, toisella ajolla pitoisuudelle 10 µg/l (KO-10) kuusi rinnakkaista näytettä ja kolmannella pitoisuudelle 2000 µg/l (KO-2000) kuusi rinnakkaista näytettä. Käytettiin kahta eri standardiseosta pipetoinnissa, Merck VI:a ja VWR:n Etalonia. Merck VI:sta puuttui anti-moni, tina ja titaani, jotka lisättiin erillisestä laimennoksesta, ja VWR:n standardiseokseen lisättiin tina. Jokaisessa näytteessä oli mukana puhdas IOM-suodatin ja hajotusta varten 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Ajot tehtiin *Classic Methods* -ohjelmalla Niosh 7304:n mukaan. Taulukosta 7 näkyy kontrollinäytteisiin pipetoidut tilavuudet.

**Taulukko 7. Kontrollinäytteiden pipetointitaulukot.**

Kontrolli	Pitoisuus	V(merck) 10 mg/l	V(Sb, Sn, Ti) 10 mg/l	V(tot)
	Me µg/l	µl	µl	ml
KO-1	1	2,50	2,50	25
KO-10	10	25,00	25,00	25

Kontrolli	Pitoisuus	V(VWR) 100 mg/l	V(Sn) 100 mg/l	V(tot)
	Me µg/l	µl	µl	ml
KO-2000	2000	500,00	500,00	25

Sarjan ulkoista toistuvuutta varten tehtiin kuusi erillistä mikroajoa, joissa kussakin oli yksi KO-1, yksi KO-10 ja yksi KO-2000. Ajot tehtiin *Classic Methods* -ohjelmalla Niosh 7304:n mukaan.

## 7.6 Keinopölynäytteiden valmistus menetelmien vertailua varten

Menetelmiä testattiin myös referenssimateriaalilla. Punnittiin keinopölyä (*Urban Dust*), kuusi näytettä kummallekin menetelmälle IOM-suodattimien päälle. Punnituksen jälkeen suodattimien siirrossa astioihin sähköisyys oli ongelma, ja punnitukseen saattoi tulla pientä hävikkiä sen takia. Taulukossa 8 on punnitustulokset kullekin näytteelle.



Taulukko 8. Keinopölyn punnitustulokset.

Hiekkahauteeseen	mg
1	10,295
2	12,515
3	9,269
4	9,716
5	11,695
6	11,294
Mikroaaltopolttoon	mg
1	10,542
2	10,706
3	10,578
4	11,249
5	14,560
6	12,707

Urban Dust sisältää referenssimetalleina nikkeliä, kuparia, kromia, mangaania, vanadiinia, kadmiumia, lyijyä ja alumiinia. Taulukosta 9 näkee kunkin referenssimetallin pitoisuuden.

Taulukko 9. Urban Dust-keinopölyn sisältämät referenssimetallit ja niiden pitoisuus. [26.]

Me	Mass Fraction (mg/kg)
Nickel	168 ± 6
Copper	311 ± 7
Chromium	210 ± 4
Manganese	337 ± 4
Vanadium	344 ± 9
Cadmium	26,1 ± 0,28
Lead	12864 ± 62
Me	Mass Fraction %
Aluminium	1,8

#### 7.6.1 Mikroaaltomärkäpoltton menetelmä

Näytesuodattimet, joille oli punnittu keinopölyä, laitettiin teflonastioihin ja lisättiin 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Ajo suoritettiin menetelmän NIOSH 7304:n mukaan. Hajotuksen jälkeen pöly oli lähes täysin liuennut, vain pieni tumma utuinen alue näkyi putken pohjalla. Muuten liuokset olivat kirkkaita. Näytteitä ei suodatettu. Näytteet laimennettiin 25 ml:ksi mQ-vedellä.

### 7.6.2 Perinteinen happopolttomenetelmä

Näytesuodattimet, joille oli punnittu keinopölyä, laitettiin teflonastioihin alumiinin ja boorin takia, koska lasiastioissa voi olla jäämiä alumiinista ja lasi häiritsee boorin määrittystä. Lisättiin 2,5 ml väkevää typpihappoa ja annettiin näytteiden esihajota yön yli. Seuraavana päivänä lisättiin 2,5 ml väkevää suolahappoa, minkä jälkeen astiat siirrettiin hiekkahauteeseen polttoa varten. Astiat olivat hiekkahauteessa klo 9–16. Ensimmäisenä päivänä polton jälkeen keinopöly ei ollut liuennut. Otettiin astiat pois hiekkahauteesta ja annettiin jäähtyä. Lisättiin 2 ml typpihappoa, ja annettiin hajota yön yli.

Seuraavana päivänä lisättiin vielä 2 ml suolahappoa ja näytteet laitettiin polttoon klo 9. Iltapäivällä liuos oli jonkin verran sameaa edelleen ja astioiden pohjat olivat tummuneet. Aloitettiin haihdutus. Haihdutuksen jälkeen astioiden pohjalle jäi tummia tahroja, ja astian sisäreunat olivat niin ikään tummuneet. Näytteet suodatettiin ja laimennettiin 25 ml:n mittapulloihin mQ-vedellä.

### 7.7 Vertailunäytteiden valmistus seosstandardeilla

Valmistettiin vertailunäytteet sekä mikroaaltohajotuksella että perinteisellä happopololla. Pienille pitoisuuksille käytettiin Merckin standardia, jossa useimpia analyyttejä oli 10 mg/l, mutta joitain 100 mg/l\*. Taulukossa 10 on vertailunäytteisiin pipetoidut tilavuudet.

Taulukko 10. Vertailunäytteiden standardiseosten pipetointitaulukko.

Kontrolli	Pitoisuus	V(Merck) 10 mg/l	V(VWR) 100 mg/l	V(Sb, Sn, Ti) 10 mg/l	V(Sn) 100 mg/l	V(tot)
	Me µg/l	µl	µl	µl	µl	ml
KO-5	5	12,50		12,50		25
KO-10	10	25,00		25,00		25
KO-20	20		5,00		5,00	25
KO-50	50		12,50		12,50	25
KO-100	100		25,00		25,00	25
KO-150	150		37,50		37,50	25
KO-200	200		50,00		50,00	25
KO-400	400		100,00		100,00	25
KO-600	600		150,00		150,00	25
KO-800	800		200,00		200,00	25
KO-1000	1000		250,00		250,00	25
KO-1200	1200		300,00		300,00	25
KO-1400	1400		350,00		350,00	25
KO-1800	1800		450,00		450,00	25
KO-2000	2000		500,00		500,00	25

#### 7.7.1 Vertailunäytteet mikroaaltohajotuksella

Jokaiseen näytteeseen laitettiin puhdas IOM-suodatin, pipetoitiin standardit ja lisättiin 5 ml mQ-vettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Mikroon mahtuu kerralla 12 astiaa, joten hajotukset tehtiin kahdella ajolla. Astiat huuhdeltiin ja näytteet laimennettiin 25 ml:ksi mQ-vedellä.

#### 7.7.2 Vertailunäytteet perinteisellä happopolttomenetelmällä

Näytteet valmistettiin teflonastioissa hiekkahauteessa. Jokaiseen näytteeseen tuli puhdas IOM-suodatin, pipetoitiin standardit ja lisättiin 2,5 ml väkevää typpihappoa ja annettiin esihajota yön yli. Seuraavana päivänä lisättiin 2,5 ml väkevää suolahappoa ja astiat laitettiin polttoon hiekkahauteeseen aamulla kello 9. Kello 16 aloitettiin haihdutus. Kun astiat olivat jäähtyneet, lisättiin 1 ml typpihappoa ja annettiin liuota yön yli. Seuraavana päivänä näytteet laimennettiin 25 ml:ksi mQ-vedellä.

## 7.8 Ajot ICP-MS -laitteella

Aluksi kiinnitettiin näytteensyöttäjä- ja jäteletku peristalttiseen pumppuun ja laitettiin jäähdytyslaitteisto päälle. Tarkistettiin, että pesuliuoksia oli tarpeeksi ja että jäteastiassa oli tilaa. Pesuliuokset olivat 5 % (v/v) typpihappoa. Ohjaustietokoneelta sytytettiin plasma ja annettiin sen stabiloitua 15 minuuttia. Laitte kalibroitiin kaupallisella kalibroitiliuoksella. Kalibroinnin varmistamiseksi suoritettiin *Performance Report*, jossa tarkastellaan, että kalibroitiliuoksessa olevat alkuaineet ovat haluttujen rajojen sisällä. Kun *Performance Report* meni hyväksytysti läpi, voitiin aloittaa ajo. Kullekin ajolle luotiin *Lab book* -sekvenssi, jossa nollat, standardit, QC-näytteet ja näytteet olivat ajojärjestyksessä. Kunkin näytevialiin annosteltiin 4,75 ml IS-liuosta ja pipetoitiin 250 µl näytettä. Jokaisessa ajossa oli useampi *Average Blank*, nollanäyte, joista pienintä tulosta antavaa käytetään standardisuoran nollapisteenä kunkin alkuaineen kohdalla. Valittiin halutuille alkuaineille sopivimmat isotoopit, eli ne jotka epätodennäköisimmin aiheuttaisivat häiriöitä. Ensin ajettiin mikroaaltouunilla valmistettuja standardeja vasten nollanäytteet, sitten toistuvuusnäytteet ja mikroaaltouunilla valmistetut vertailunäytteet. Näistä näytteistä oli myös rinnakkaiset näytteet. Perinteisellä happopoltolla hiekkahauteessa valmistetut vertailunäytteet ajettiin aiemmin samalla menetelmällä valmistettuja standardeja vasten, jokaisesta näytteestä mitattiin myös rinnakkainen. Kaikissa ajoissa oli mukana QC-näytteitä, joiden tulos ei saanut erota yli 10 %:a tavoitteesta.

## 8 Tulokset

Menetelmän luotettavuutta kuvaavat validoinnilla tuotetut vertailuarvot. Validoinnilla arvioidaan käytetyn menetelmän ja laitteen soveltuvuutta ja suorituskkyä tiettyyn käyttö-tarkoitukseen. Menetelmän ja sen käyttötarkoituksen mukaan validoinnille asetetaan vaatimuksia tapauskohtaisesti. [27.]

### 8.1 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja on pienin elementtimäärä, joka voidaan luotettavasti todeta. Toteamisraja (TR) laskettiin kaavalla  $\mu + 3 * s$ , jossa  $\mu$  on nollanäytteiden mittaustulosten keskiarvo ( $\bar{x}$ ) ja  $s$  nollanäytteiden mittaustulosten keskihajonta.

Määritysraja on pienin elementtimäärä, joka voidaan ilmaista hyväksyttävällä tarkkuudella. Määritysraja (MR) laskettiin kaavalla  $\mu + 6 * s$ , jossa  $\mu$  on nollanäytteiden mittaustulosten keskiarvo ( $\bar{x}$ ) ja  $s$  nollanäytteiden mittaustulosten keskihajonta.

Taulukossa 11 on esitetty eri elementeille lasketut mittaustulosten keskiarvot, keskihajonnat, toteamis- ja määritysrajat.

Määritysrajan tulee olla minimissään 10 % analysoitavan metallin HTP-arvosta standardin SFS-EN 482 + A1 mukaan. Korkein määritysraja saatiin alumiinille, 69,89 µg/l. Alumiinin HTP-arvo hitsaushuuruille on 1,5 mg/m<sup>3</sup>. Otettaessa 4 h hengittyvän pölyn näyte IOM-keräimellä keräysnopeudella 2 l/min, olisi määritysrajaa vastaava pitoisuus 0,24 % alumiinin HTP-arvosta. Taulukossa 12 esitellään elementtien määritysrajan sijoittuminen HTP-arvon alapuolelle prosentteina, kun näytettä on kerätty 4 h. [29.]

Taulukko 11. Nollanäytteiden keskiarvot, keskihajonnat, toteamis- ja määrittäysrajat eri elementeille

Elementti		ka	s	TR	MR
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Be	Beryllium	0,079	0,060	0,259	0,439
B	Boori	0,770	1,477	5,200	9,630
Al	Alumiini	14,810	9,180	42,350	69,890
Ti	Titaani	2,005	2,949	10,854	19,702
V	Vanadiini	0,004	0,005	0,018	0,032
Cr	Kromi	2,600	1,461	6,984	11,367
Fe	Rauta	4,122	4,468	17,525	30,927
Mn	Mangaani	0,055	0,062	0,240	0,424
Ni	Nikkeli	0,083	0,037	0,195	0,307
Co	Koboltti	0,009	0,007	0,028	0,048
Cu	Kupari	0,351	0,347	1,391	2,431
Zn	Sinkki	2,375	1,593	7,155	11,936
As	Arseeni	0,331	0,134	0,731	1,132
Se	Seleeni	1,665	0,811	4,099	6,532
Mo	Molybdeeni	0,166	0,121	0,528	0,890
Cd	Kadmium	0,015	0,006	0,033	0,050
Sn	Tina	0,085	0,045	0,220	0,354
Sb	Antimoni	0,060	0,034	0,162	0,263
Te	Telluuri	0,024	0,020	0,085	0,146
Ba	Barium	0,063	0,036	0,171	0,279
Tl	Tallium	0,094	0,053	0,252	0,409
Pb	Lyijy	0,096	0,050	0,247	0,398
Bi	Vismutti	0,013	0,008	0,037	0,061
U	Uraani	0,020	0,017	0,070	0,120

**Taulukko 12. Määritysrajojen sijoittuminen HTP-arvojen alapuolelle prosentteina, kun näytettä on kerätty 4 h.**

Elementti	HTP-arvo	V (ilma)	V (näyte)	HTP-arvo näytteessä	MR	HTP-arvosta
	mg/m <sup>3</sup>	l	l	µg/l	µg/l	%
Beryllium	0,0001	480	0,025	1,92	0,439	22,9
Boori	0,5	480	0,025	9600	9,63	0,10
Alumiini	1,5	480	0,025	28800	69,98	0,24
Vanadiini	0,02	480	0,025	384	0,032	0,008
Kromi (VI)	0,005	480	0,025	96	11,367	11,8
Rauta	5	480	0,025	96000	30,927	0,03
Mangaani	0,2	480	0,025	3840	0,424	0,01
Nikkeli	0,01	480	0,025	192	0,307	0,16
Koboltti	0,02	480	0,025	384	0,048	0,01
Kupari	0,02	480	0,025	384	2,431	0,63
Sinkki	1	480	0,025	19200	11,936	0,06
Arseeni	0,01	480	0,025	192	1,132	0,59
Seleen	0,1	480	0,025	1920	6,532	0,34
Molybdeeni	0,5	480	0,025	9600	0,89	0,009
Kadmium	0,004	480	0,025	76,8	0,05	0,07
Tina	0,1	480	0,025	1920	0,354	0,02
Antimoni	0,5	480	0,025	9600	0,263	0,003
Telluuri	0,1	480	0,025	1920	0,146	0,008
Barium	0,5	480	0,025	9600	0,279	0,003
Tallium	0,1	480	0,025	1920	0,409	0,02
Lyijy	0,075	480	0,025	1440	0,398	0,03
Uraani	0,05	480	0,025	960	0,12	0,01

Kaikkien elementtien määritysrajat ovat alle HTP-arvojen. Berylliumin kohdalla päädytään 4 h näytteelle pitoisuuteen, joka vastaa 22,9 % HTP-arvosta. Näin ollen berylliumille altistumista tutkittaessa on otettava n. 8 h näyte tai käytettävä esimerkiksi ns. Button-keräintä, jossa tilavuus on IOM-keräintä suurempi, ollen enintään 5 l/min (IOM-keräimellä 2 l/min). Myös kromin kohdalla on syytä kerätä isompi näyte. Muiden elementtien kohdalla määritysrajat ovat alle 10 % HTP-arvosta.

## 8.2 Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus

Sarjan sisäistä ja ulkoista toistuvuutta tutkittiin kontrollinäytteillä, joiden pitoisuudet olivat 1 µg/l (10 µg/l\*), 10 µg/l (100 µg/l\*) ja 2000 µg/l. Isotooppien mittaustuloksista laskettiin keskiarvot ja suhteelliset keskihajonnat (RSD%) kaavalla  $RSD\% = s/\mu * 100$ , jossa s on mittaustulosten keskihajonta ja µ mittaustulosten keskiarvo (ka).

### 8.2.1 Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-1 (KO-10\*)

Sarjan sisäistä ja ulkoista toistuvuutta tutkittiin näytteillä, joiden pitoisuus oli 1 µg/l (10 µg/l\*). Taulukossa 13 on mittaustulokset ja RSD-%:t.

**Taulukko 13. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja suhteelliset keskihajonnat.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-1 (KO-10)*				Sarjan ulkoinen toistuvuus KO-1 (KO-10)*			
Elementti		ka	RSD%	Elementti		ka	RSD%
		µg/l				µg/l	
Be*	Beryllium	8,81	21,3	Be*	Beryllium	9,41	9,2
B*	Boori	10,11	50,2	B*	Boori	7,82	35,8
Al	Alumiini	3,06	233,3	Al	Alumiini	13,02	25,1
Ti	Titaani	0,79	62,5	Ti	Titaani	0,79	76,9
V	Vanadiini	0,83	20,8	V	Vanadiini	1,04	31,5
Cr	Kromi	4,01	25,0	Cr	Kromi	3,33	23,9
Fe*	Rauta	8,18	20,3	Fe*	Rauta	8,14	14,4
Mn	Mangaani	0,94	17,0	Mn	Mangaani	1,12	27,9
Ni	Nikkeli	0,88	23,8	Ni	Nikkeli	1,04	31,8
Co	Koboltti	0,89	18,5	Co	Koboltti	1,07	29,2
Cu	Kupari	0,76	24,6	Cu	Kupari	0,84	40,9
Zn*	Sinkki	7,73	22,1	Zn*	Sinkki	7,79	27,2
As*	Arseeni	8,78	18,7	As*	Arseeni	9,14	9,0
Se*	Seleeni	9,64	33,0	Se*	Seleeni	9,95	34,3
Mo	Molybdeeni	0,95	65,0	Mo	Molybdeeni	1,61	74,0
Cd	Kadmium	0,83	16,7	Cd	Kadmium	1,07	29,6
Sn	Tina	1,12	16,5	Sn	Tina	1,31	37,4
Sb	Antimoni	0,97	17,9	Sb	Antimoni	1,29	50,5
Te	Telluuri	0,85	29,4	Te	Telluuri	0,91	20,9
Ba	Barium	0,83	22,8	Ba	Barium	0,98	30,2
Tl	Tallium	0,90	25,2	Tl	Tallium	1,23	42,0
Pb	Lyijy	0,81	19,1	Pb	Lyijy	1,03	28,0
Bi	Vismutti	0,83	19,1	Bi	Vismutti	1,07	31,6
U	Uraani	0,83	21,0	U	Uraani	0,87	16,0



Suhteelliset keskihajonnat ovat pitoisuudella 1 µg/l (10 µg/l\*) verrattain suuret. Tämä voi johtua laitteen suorituskvyyvystä mitata pieniä pitoisuuksia tarkasti. Sarjan ulkoisessa toistuvuudessa alumiinin osalta näyte on selkeästi kontaminoitunut. Sarjan sisäisessä toistuvuudessa alumiinilla on suuri suhteellinen keskihajonta. Alumiinin määritysraja on 69,9 µg/l. Myös titaani on suuret suhteelliset keskihajonnat molemmissa sarjoissa, ja titaaniin määritysraja on 19,7 µg/l. Tulosten ollessa alle määritysrajan, niitä ei voida pitää luotettavina. Tulokset ovat alle määritysrajan myös elementeillä Fe, Cr, Cu, ja Zn.

### 8.2.2 Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-10 (KO-100\*)

Sarjan sisäistä ja ulkoista toistuvuutta tutkittiin myös näytteillä, joiden pitoisuus oli 10 µg/l (100 µg/l\*). Taulukossa 14 on mittaustulokset ja RSD-%:t.

**Taulukko 14. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja suhteelliset keskihajonnat.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-10 (KO-100)*			
Elementti		ka	RSD%
		µg/l	
Be*	Beryllium	104,92	3,4
B*	Boori	98,85	5,0
Al	Alumiini	10,44	23,1
Ti	Titaani	10,75	12,3
V	Vanadiini	9,96	3,3
Cr	Kromi	13,33	6,2
Fe*	Rauta	104,02	3,7
Mn	Mangaani	10,33	3,3
Ni	Nikkeli	10,55	6,4
Co	Koboltti	10,53	2,7
Cu	Kupari	10,76	3,5
Zn*	Sinkki	106,53	4,3
As*	Arseeni	100,82	3,2
Se*	Seleen	105,31	6,1
Mo	Molybdeeni	9,91	2,6
Cd	Kadmium	10,20	3,1
Sn	Tina	10,79	4,5
Sb	Antimoni	10,64	4,3
Te	Telluuri	9,92	5,6
Ba	Barium	10,27	7,3
Tl	Tallium	10,02	2,9
Pb	Lyijy	9,90	2,9
Bi	Vismutti	9,91	2,7
U	Uraani	9,94	4,7

Sarjojen välinen toistuvuus KO-10 (KO-100)*			
Elementti		ka	RSD%
		µg/l	
Be*	Beryllium	103,74	4,5
B*	Boori	94,72	9,7
Al	Alumiini	7,46	22,8
Ti	Titaani	9,83	12,3
V	Vanadiini	9,71	5,1
Cr	Kromi	12,86	7,4
Fe*	Rauta	102,61	5,8
Mn	Mangaani	10,10	5,3
Ni	Nikkeli	10,45	8,6
Co	Koboltti	10,16	4,9
Cu	Kupari	10,52	5,9
Zn*	Sinkki	101,59	5,1
As*	Arseeni	98,59	4,7
Se*	Seleen	101,20	8,1
Mo	Molybdeeni	9,82	4,5
Cd	Kadmium	10,12	4,5
Sn	Tina	10,36	4,3
Sb	Antimoni	10,20	3,2
Te	Telluuri	9,88	6,1
Ba	Barium	9,96	6,2
Tl	Tallium	10,00	4,4
Pb	Lyijy	9,91	4,6
Bi	Vismutti	9,90	4,7
U	Uraani	10,00	5,9

Sarjan sisäisissä toistuvuusmittauksissa nousevat esiin alumiini ja titaani, joiden RSD-%:t ovat muita korkeammat. Näillä elementeillä määritysrajat ovat tutkittua pitoisuustasoa korkeammat, joten tulokset eivät ole luotettavia. Alumiinin ja titaanin kohdalla sama toistuu sarjan ulkoisissa toistuvuusmittauksissa. RSD-%:t ovat kuitenkin yleisesti selvästi paremmat kuin pienemmällä pitoisuudella mitattujen näytteiden vastaavat. Suhteellisten keskihajontojen on hyvä olla alle 10 %:n.

### 8.2.3 Sarjan sisäinen ja ulkoinen toistuvuus näytteillä KO-2000

Sarjan sisäistä ja ulkoista toistuvuutta tutkittiin vielä näytteillä, joiden pitoisuus oli 2000 µg/l. Taulukossa 15 on mittaustulokset ja RSD-%:t.

**Taulukko 15. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja suhteelliset keskihajonnat.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-2000				Sarjojen välinen toistuvuus KO-2000			
Elementti		ka	RSD%	Elementti		ka	RSD%
		µg/l				µg/l	
Be	Beryllium	2131,81	2,8	Be	Beryllium	2047,38	3,8
B	Boori	2120,51	3,2	B	Boori	2045,99	3,2
Al	Alumiini	2136,76	2,5	Al	Alumiini	2026,09	3,5
Ti	Titaani	2097,66	2,7	Ti	Titaani	1994,87	3,5
V	Vanadiini	2084,00	2,7	V	Vanadiini	1992,22	3,3
Cr	Kromi	2155,22	3,0	Cr	Kromi	2059,38	3,8
Fe	Rauta	2348,56	6,8	Fe	Rauta	2240,76	7,2
Mn	Mangaani	2205,54	2,5	Mn	Mangaani	2104,46	3,4
Ni	Nikkeli	2187,19	2,7	Ni	Nikkeli	2086,03	3,1
Co	Koboltti	2200,21	2,6	Co	Koboltti	2079,62	3,3
Cu	Kupari	2298,75	2,5	Cu	Kupari	2189,22	3,6
Zn	Sinkki	2367,65	4,3	Zn	Sinkki	2270,36	4,8
As	Arseeni	2158,91	2,3	As	Arseeni	2055,63	2,8
Se	Seleeni	2226,70	2,3	Se	Seleeni	2125,29	2,7
Mo	Molybdeeni	2223,27	2,5	Mo	Molybdeeni	2139,50	3,0
Cd	Kadmium	2268,37	2,4	Cd	Kadmium	2179,52	3,0
Sn	Tina	2169,21	2,4	Sn	Tina	2093,56	3,2
Sb	Antimoni	2140,54	2,5	Sb	Antimoni	2064,18	2,9
Te	Telluuri	-	-	Te	Telluuri	-	-
Ba	Barium	2153,29	2,5	Ba	Barium	2058,52	3,3
Tl	Tallium	2241,84	2,5	Tl	Tallium	2139,07	2,8
Pb	Lyijy	2215,37	6,2	Pb	Lyijy	2109,24	6,3
Bi	Vismutti	2311,81	2,5	Bi	Vismutti	2196,43	3,1
U	Uraani	-	-	U	Uraani	-	-

Käytetyssä multielementtistandardiseoksessa (VWR Etalon 100 mg/l) ei ollut telluuria eikä uraania. Näillä suurilla pitoisuuksilla RSD-%:t jäävät alhaisiksi, mikä osoittaa, ettei mittaustuloksissa ole suurempaa vaihtelua.

### 8.3 Tarkkuus

Tutkittiin kontrollinäytteiden pitoisuuksien tarkkuutta toistuvuusnäytteillä 1 µg/l (10 µg/l\*), 10 µg/l (100 µg/l\*) ja 2000 µg/l. Tarkkuusprosentti laskettiin jakamalla mittaustulos tavoitellulla pitoisuudella, ja jakamalla se sadalla.

#### 8.3.1 Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-1 (KO-10)\* tuloksille

Tulokset pitoisuuksille 1 µg/l (10 µg/l\*) esitellään taulukossa 16.

**Taulukko 16. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja tarkkuus prosentteina.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-1 (KO-10)*			
Elementti		ka	Tarkkuus
		µg/l	%
Be*	Beryllium	8,81	88,1
B*	Boori	10,11	101,1
Al	Alumiini	3,06	306,0
Ti	Titaani	0,79	78,8
V	Vanadiini	0,83	83,4
Cr	Kromi	4,01	401,3
Fe*	Rauta	8,18	81,8
Mn	Mangaani	0,94	94,0
Ni	Nikkeli	0,88	88,1
Co	Koboltti	0,89	88,8
Cu	Kupari	0,76	76,0
Zn*	Sinkki	7,73	77,3
As*	Arseeni	8,78	87,8
Se*	Seleeni	9,64	96,4
Mo	Molybdeeni	0,95	94,8
Cd	Kadmium	0,83	82,9
Sn	Tina	1,12	111,5
Sb	Antimoni	0,97	97,4
Te	Telluuri	0,85	85,2
Ba	Barium	0,83	83,4
Tl	Tallium	0,90	90,1
Pb	Lyijy	0,81	81,2
Bi	Vismutti	0,83	82,8
U	Uraani	0,83	83,0

Sarjan ulkoinen toistuvuus KO-1 (KO-10)*			
Elementti		ka	Tarkkuus
		µg/l	%
Be*	Beryllium	9,41	94,1
B*	Boori	7,82	78,2
Al	Alumiini	13,02	1301,6
Ti	Titaani	0,79	78,8
V	Vanadiini	1,04	104,4
Cr	Kromi	3,33	332,6
Fe*	Rauta	8,14	81,4
Mn	Mangaani	1,12	111,8
Ni	Nikkeli	1,04	104,4
Co	Koboltti	1,07	106,8
Cu	Kupari	0,84	84,5
Zn*	Sinkki	7,79	77,9
As*	Arseeni	9,14	91,4
Se*	Seleeni	9,95	99,5
Mo	Molybdeeni	1,61	161,4
Cd	Kadmium	1,07	106,7
Sn	Tina	1,31	130,5
Sb	Antimoni	1,29	128,8
Te	Telluuri	0,91	90,9
Ba	Barium	0,98	98,5
Tl	Tallium	1,23	123,0
Pb	Lyijy	1,03	102,9
Bi	Vismutti	1,07	106,6
U	Uraani	0,87	87,2

Sarjan sisäisissä näytteissä tarkkuuden osalta alumiinin ja kromin tuloksissa on havaittavissa mahdollista kontaminaatiota, mutta molempien osalta mittaustulokset ovat alle määrittäysrajan. Tulokset ovat alle määrittäysrajan myös elementeillä Ti, Fe, Cu ja Zn. Kontaminaatio alumiinin ja kromin osalta voidaan todeta myös sarjan ulkoisen toistuvuuden

puolella. Sarjan ulkoisen toistuvuuden puolella myös molybdeenin antaa korkean tuloksen, jossa voi olla kontaminaatio kyseessä. Tarkkuudet yleisesti näillä pienillä pitoisuuksilla eivät ole kovin hyvät. Tämä voi johtua laitteen suorituskyvystä ja/tai haastavuudesta pipetoida pieniä pitoisuuksia tarkasti.

### 8.3.2 Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-10 (KO-100)\* tuloksille

Tarkkuudet laskettiin myös kontrollinäytteiden pitoisuuksille 10 µg/l (100 µg/l\*), ja tulokset esitellään taulukossa 17.

**Taulukko 17. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja tarkkuus prosentteina.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-10 (KO-100)*			
Elementti		ka	Tarkkuus
		µg/l	%
Be*	Beryllium	104,92	104,9
B*	Boori	98,85	98,8
Al	Alumiini	10,44	104,4
Ti	Titaani	10,75	107,5
V	Vanadiini	9,96	99,6
Cr	Kromi	13,33	133,3
Fe*	Rauta	104,02	104,0
Mn	Mangaani	10,33	103,3
Ni	Nikkeli	10,55	105,5
Co	Koboltti	10,53	105,3
Cu	Kupari	10,76	107,6
Zn*	Sinkki	106,53	106,5
As*	Arseeni	100,82	100,8
Se*	Seleeni	105,31	105,3
Mo	Molybdeeni	9,91	99,1
Cd	Kadmium	10,20	102,0
Sn	Tina	10,79	107,9
Sb	Antimoni	10,64	106,4
Te	Telluuri	9,92	99,2
Ba	Barium	10,27	102,7
Tl	Tallium	10,02	100,2
Pb	Lyijy	9,90	99,0
Bi	Vismutti	9,91	99,1
U	Uraani	9,94	99,4

Sarjan ulkoinen toistuvuus KO-10 (KO-100)*			
Elementti		ka	Tarkkuus
		µg/l	%
Be*	Beryllium	103,74	103,7
B*	Boori	94,72	94,7
Al	Alumiini	7,46	74,6
Ti	Titaani	9,83	98,3
V	Vanadiini	9,71	97,1
Cr	Kromi	12,86	128,6
Fe*	Rauta	102,61	102,6
Mn	Mangaani	10,10	101,0
Ni	Nikkeli	10,45	104,5
Co	Koboltti	10,16	101,6
Cu	Kupari	10,52	105,2
Zn*	Sinkki	101,59	101,6
As*	Arseeni	98,59	98,6
Se*	Seleeni	101,20	101,2
Mo	Molybdeeni	9,82	98,2
Cd	Kadmium	10,12	101,2
Sn	Tina	10,36	103,6
Sb	Antimoni	10,20	102,0
Te	Telluuri	9,88	98,8
Ba	Barium	9,96	99,6
Tl	Tallium	10,00	100,0
Pb	Lyijy	9,91	99,1
Bi	Vismutti	9,90	99,0
U	Uraani	10,00	100,0

Näillä kontrollinäytteiden pitoisuuksilla tarkkuusprosentit ovat paremmat. Lukuunottamatta kromia ja alumiinia, kaikki tarkkuudet ovat korkeintaan  $100 \pm 10$  %. Kromin osalta kyse voi olla mahdollisesti kontaminaatiosta. Pitoisuus 10 µg/l on alle kromin ja alumiinin määritysrajan. Muiden elementtien osalta tulokset ovat hyvät.

### 8.3.3 Tarkkuus toistuvuusnäytteiden KO-2000 tuloksille

Tarkkuudet laskettiin vielä kontrollinäytteiden pitoisuudelle 2000 µg/l ja tulokset esitellään taulukossa 18.

**Taulukko 18. Elementtikohtaiset mittaustulosten keskiarvot ja tarkkuus prosentteina.**

Sarjan sisäinen toistuvuus KO-2000				Sarjan ulkoinen toistuvuus KO-2000			
Elementti		ka	Tarkkuus	Elementti		ka	Tarkkuus
		µg/l	%			µg/l	%
Be	Beryllium	2131,81	106,6	Be	Beryllium	2047,38	102,4
B	Boori	2120,51	106,0	B	Boori	2045,99	102,3
Al	Alumiini	2136,76	106,8	Al	Alumiini	2026,09	101,3
Ti	Titaani	2097,66	104,9	Ti	Titaani	1994,87	99,7
V	Vanadiini	2084,00	104,2	V	Vanadiini	1992,22	99,6
Cr	Kromi	2155,22	107,8	Cr	Kromi	2059,38	103,0
Fe	Rauta	2348,56	117,4	Fe	Rauta	2240,76	112,0
Mn	Mangaani	2205,54	110,3	Mn	Mangaani	2104,46	105,2
Ni	Nikkeli	2187,19	109,4	Ni	Nikkeli	2086,03	104,3
Co	Koboltti	2200,21	110,0	Co	Koboltti	2079,62	104,0
Cu	Kupari	2298,75	114,9	Cu	Kupari	2189,22	109,5
Zn	Sinkki	2367,65	118,4	Zn	Sinkki	2270,36	113,5
As	Arseeni	2158,91	107,9	As	Arseeni	2055,63	102,8
Se	Seleen	2226,70	111,3	Se	Seleen	2125,29	106,3
Mo	Molybdeeni	2223,27	111,2	Mo	Molybdeeni	2139,50	107,0
Cd	Kadmium	2268,37	113,4	Cd	Kadmium	2179,52	109,0
Sn	Tina	2169,21	108,5	Sn	Tina	2093,56	104,7
Sb	Antimoni	2140,54	107,0	Sb	Antimoni	2064,18	103,2
Te	Telluuri	-	-	Te	Telluuri	-	-
Ba	Barium	2153,29	107,7	Ba	Barium	2058,52	102,9
Tl	Tallium	2241,84	112,1	Tl	Tallium	2139,07	107,0
Pb	Lyijy	2215,37	110,8	Pb	Lyijy	2109,24	105,5
Bi	Vismutti	2311,81	115,6	Bi	Vismutti	2196,43	109,8
U	Uraani	-	-	U	Uraani	-	-

Sarjan ulkoisten näytteiden mittauksissa on paremmat tarkkuusprosentit kuin sarjan sisäisissä mittauksissa. Suurimmillaan tuloksen tarkkuus eroaa yli 18 % sinkillä. Näytteiden mittaustulokset ovat hieman kalibroitaisuoran ulkopuolella.

#### 8.4 Vertailu monielementtistandardiseoksilla

Vertailussa olivat mukana kontrollinäytteet 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1800 ja 2000 µg/l. KO-5\* ja KO-10\* -tulokset on muutettu laskemalla vastaamaan pitoisuuksia 5 ja 10 µg/l, sillä käytetyssä standardissa (Merck VI 10 mg/l) esim. berylliumia on 100 mg/l (eli mittaustulos oli kymmenkertainen). Muiden kontrollinäytteiden osalta käytettiin VWR Etalon multi-element -standardiseosta, jossa kaikkia elementtejä on 100 mg/l.

Molemmilla menetelmällä valmistetuista ja mitatuista rinnakkaisista mittaustuloksista laskettiin keskiarvot. Excelin analyysityökalulla saatiin tulokset parittaiselle kahden otoksen t-testille keskiarvoille 95 %:n luottamustasolla. Saatuja P-arvoja verrattiin alfaan, joka 95 %:n luottamustasolla on 0,05. Mikäli P-arvo < alfa, menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero. Menetelmien välillä oli tilastollisesti merkittävä ero seuraavien elementtien kohdalla 95 %:n luottamustasolla: Be, Al, V, Se, As, Cd, Sb ja Ba. Muiden elementtien kohdalla tilastollisesti merkitsevää eroa ei ollut. [28.]

Menetelmien mittaustuloksista tehtiin myös kuvaaja, jossa perinteisen happopolton tulokset ovat y-akselilla ja mikroaaltomärkäpolton tulokset x-akselilla.

Seuraavaksi esitellään tulokset ja kuvaajat muutaman elementin kohdalta, ja lopuille elementeille tulokset ja kuvaajat löytyvät liitteestä 2.

### 8.4.1 Beryllium

Mittaustulosten keskiarvot berylliumille mikroaaltomärkäpoltomenetelmällä ja perinteisellä hiekkahaudemenetelmällä (HH) esitellään taulukossa 19 ja kuvaaja mittaustuloksista esitellään kuvassa 7. Taulukossa 19 esitellään myös t-testin tulokset.

**Taulukko 19. Mittaustulosten keskiarvot berylliumille ja parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.**

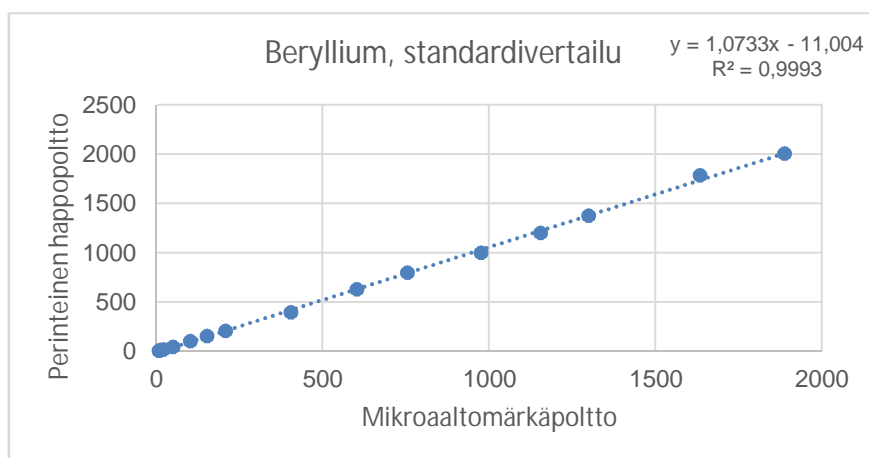
Näyte, Be	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	4,652	4,823
KO-10*	10,185	9,753
KO-20	18,242	16,663
KO-50	48,195	45,433
KO-100	99,150	100,720
KO-150	150,654	153,404
KO-200	205,977	207,139
KO-400	402,798	398,163
KO-600	599,843	629,715
KO-800	753,032	800,683
KO-1000	974,313	1001,106
KO-1200	1152,941	1204,628
KO-1400	1296,968	1375,998
KO-1800	1632,340	1789,400
KO-2000	1884,463	2008,042

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	615,583	649,711
Varianssi	404223,180	466016,829
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,632	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,010	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,020	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa berylliumin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,020 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välinen ero on tilastollisesti merkitsevä luottamustasolla 95 %.



**Kuva 7. Kuvaaja berylliumin mittaustuloksista. X-akselilla mikroaaltomärkäpoltton tulokset, y-akselilla perinteisen happopoltton.**

### 8.4.2 Boori

Mittaustulosten keskiarvot boorille mikroaaltomärkäpoltomenetelmällä ja perinteisellä hiekkahaudemenetelmällä (HH) esitellään taulukossa 20 ja kuvaaja mittaustuloksista esitellään kuvassa 8. Taulukossa 20 esitellään myös t-testin tulokset.

**Taulukko 20. Mittaustulosten keskiarvot boorille ja parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.**

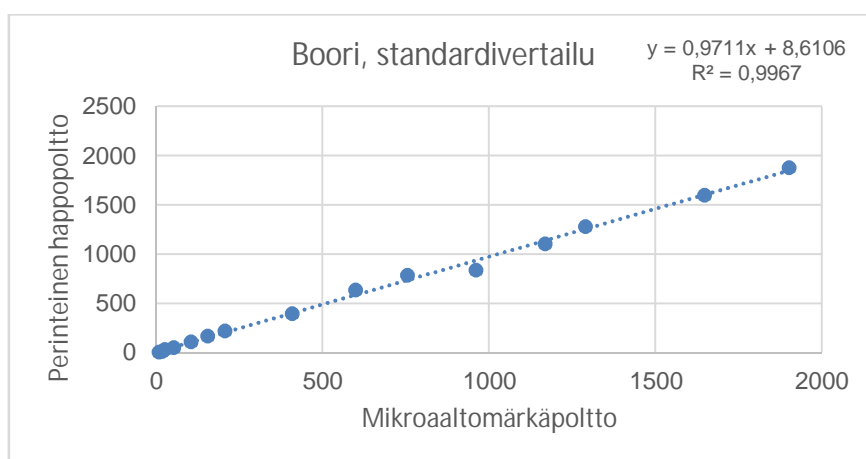
Näyte, B	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	4,685	6,390
KO-10*	15,043	10,781
KO-20	22,807	32,064
KO-50	49,243	53,093
KO-100	102,528	106,458
KO-150	151,471	169,743
KO-200	203,573	217,186
KO-400	405,006	396,706
KO-600	597,042	633,814
KO-800	751,626	786,689
KO-1000	957,385	835,381
KO-1200	1164,833	1107,386
KO-1400	1286,390	1282,954
KO-1800	1645,001	1602,354
KO-2000	1898,658	1876,405

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	617,019	607,827
Varianssi	406569,952	384718,733
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,998	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	0,887	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,195	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,390	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa boorin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,390 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



**Kuva 8. Kuvaaja boorin mittaustuloksista. X-akselilla mikroaaltomärkäpoltton tulokset, y-akselilla perinteisen happopoltton.**



### 8.4.3 Alumiini

Mittaustulosten keskiarvot alumiinille mikroaaltomärkäpoltomenetelmällä ja perinteisellä hiekkahaudemenetelmällä (HH) esitellään taulukossa 21 ja kuvaaja mittaustuloksista esitellään kuvassa 9. Taulukossa 21 esitellään myös t-testin tulokset. Alumiinin osalta tulokset näytteille KO-5 ja KO-10 on jätetty ulkopuolelle, koska hiekkahauteella valmistetuissa näytteissä on selkeää kontaminaatiota.

**Taulukko 21. Mittaustulosten keskiarvot alumiinille ja parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.**

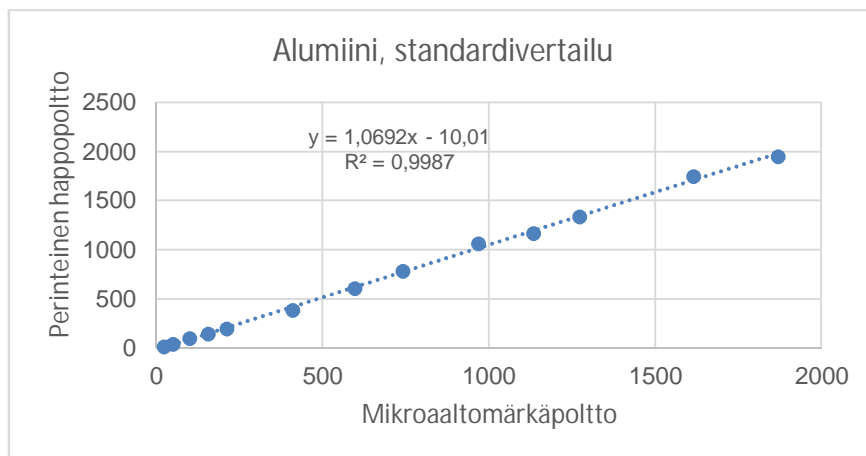
Näyte, Al	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,978	25,324
KO-10	9,598	359,360
KO-20	20,590	21,068
KO-50	47,886	46,536
KO-100	97,560	104,949
KO-150	154,493	152,178
KO-200	210,607	206,368
KO-400	407,162	391,475
KO-600	595,539	611,116
KO-800	738,169	789,944
KO-1000	966,908	1069,405
KO-1200	1132,184	1177,024
KO-1400	1270,236	1344,494
KO-1800	1614,013	1755,609
KO-2000	1867,083	1953,546

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	701,725	740,285
Varianssi	388803,893	445081,946
Havainnot	13,000	13,000
Pearsonin korrelaatio	0,999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	12,000	
t Tunnusluvut	-2,805	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,008	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,782	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,016</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,179	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa alumiinin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,016 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välinen ero on tilastollisesti merkitsevä luottamustasolla 95 %.



Kuva 9. Kuvaaja alumiinin mittaustuloksista. X-akselilla mikroaaltomärkäpoltton tulokset, y-akselilla perinteisen happopoltton.

### 8.5 Vertailu keinopölyllä

Keinopölyä (*Urban Dust*) punnittiin kuusi näytettä perinteiseen happopolttoon ja kuusi näytettä mikroaaltomärkäpolttoon. Mittaustuloksille laskettiin saantoprosentit ja tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille lasketuista  $\mu\text{g/g:ssa}$  -tuloksille. Saatuja P-arvoja verrattiin alfaan, joka 95 %:n luottamustasolla on 0,05. Mikäli P-arvo < alfa, menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero. [28.]

Keinopölynäytteissä oli referenssimetalleina nikkeli, kupari, kromi, mangaani, vanadiini, kadmium, lyijy ja alumiini. Tilastollisesti merkitsevä ero menetelmien välillä luottamustasolla 95 % löytyi kadmiumin, kromin ja alumiinin kohdalla.

Seuraavaksi esitellään tulokset muutaman elementin kohdalta, ja lopuille elementeille tulokset löytyvät liitteestä 3.

## 8.5.1 Nikkeli

Punnitusmäärän mukaan laskettu nikkelin pitoisuus näytteissä, saatu mittaustulos ja saantoprosentit esitellään taulukossa 22.

**Taulukko 22. Näytteiden punnitusmäärät, laskennalliset tulokset, mittaustulokset ja saantoprosentit näytteiden sisältämälle nikkelille.**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	69,182	59,312	85,7
Näyte 2	12,515	84,101	75,299	89,5
Näyte 3	9,269	62,288	57,388	92,1
Näyte 4	9,716	65,292	59,392	91,0
Näyte 5	11,695	78,590	70,726	90,0
Näyte 6	11,294	75,896	67,368	88,8
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	70,842	65,995	93,2
Näyte 2	10,206	68,584	61,984	90,4
Näyte 3	10,578	71,084	61,599	86,7
Näyte 4	11,249	75,593	69,211	91,6
Näyte 5	14,56	97,843	82,599	84,4
Näyte 6	12,707	85,391	73,376	85,9

Nikkelin osalta saantoprosentit ovat kohtalaisen hyvät molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, kuinka monta paljon nikkeliä olisi tulosten perusteella µg/g. Tulokset esitellään taulukossa 23.

**Taulukko 23. Näytteiden punnitustulokset, mitattu tulos, näytteen sisältämä nikkeli (µg), ja kuinka paljon nikkeliä olisi µg/g.**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,295	59,312	1,483	144,030
Näyte 2	12,515	75,299	1,882	150,417
Näyte 3	9,269	57,388	1,435	154,784
Näyte 4	9,716	59,392	1,485	152,820
Näyte 5	11,695	70,726	1,768	151,188
Näyte 6	11,294	67,368	1,684	149,123
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,542	65,995	1,650	156,506
Näyte 2	10,206	61,984	1,550	151,833
Näyte 3	10,578	61,599	1,540	145,583
Näyte 4	11,249	69,211	1,730	153,817
Näyte 5	14,56	82,599	2,065	141,826
Näyte 6	12,707	73,376	1,834	144,361

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen t-testi keskiarvoille, jonka tulokset esitellään taulukossa 24.

**Taulukko 24. Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille nikkelin tuloksista.**

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	150,394	148,988
Varianssi	13,580	34,445
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,470	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	0,417	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,347	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,694	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa nikkelin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,694 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.

### 8.5.2 Kupari

Punnitusmäärän mukaan laskettu kuparin pitoisuus näytteissä, saatu mittaustulos ja saantoprosentit esitellään taulukossa 25.

**Taulukko 25. Näytteiden punnitusmäärät, laskennalliset tulokset, mittaustulokset ja saantoprosentit näytteiden sisältämälle kuparille.**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	128,070	97,724	76,3
Näyte 2	12,515	155,687	121,927	78,3
Näyte 3	9,269	115,306	94,561	82,0
Näyte 4	9,716	120,867	93,910	77,7
Näyte 5	11,695	145,486	115,801	79,6
Näyte 6	11,294	140,497	112,924	80,4
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	131,142	105,169	80,2
Näyte 2	10,206	126,963	94,631	74,5
Näyte 3	10,578	131,590	95,099	72,3
Näyte 4	11,249	139,938	108,408	77,5
Näyte 5	14,56	181,126	128,862	71,1
Näyte 6	12,707	158,075	115,639	73,2

Kuparin osalta saantoprosentit ovat kohtalaiset molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, kuinka monta paljon kuparia olisi tulosten perusteella  $\mu\text{g/g}$ . Tulokset esitellään taulukossa 26.

**Taulukko 26. Näytteiden punnitustulokset, mitattu tulos, näytteen sisältämä kupari ( $\mu\text{g}$ ), ja kuinka paljon kuparia olisi  $\mu\text{g/g}$ .**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos ( $\mu\text{g/l}$ )	Tulos $\mu\text{g}$	$\mu\text{g/g}$
Näyte 1	10,295	97,724	2,443	237,310
Näyte 2	12,515	121,927	3,048	243,561
Näyte 3	9,269	94,561	2,364	255,045
Näyte 4	9,716	93,910	2,348	241,639
Näyte 5	11,695	115,801	2,895	247,543
Näyte 6	11,294	112,924	2,823	249,965
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos ( $\mu\text{g/l}$ )	Tulos $\mu\text{g}$	$\mu\text{g/g}$
Näyte 1	10,542	105,169	2,629	249,406
Näyte 2	10,206	94,631	2,366	231,803
Näyte 3	10,578	95,099	2,377	224,755
Näyte 4	11,249	108,408	2,710	240,927
Näyte 5	14,56	128,862	3,222	221,261
Näyte 6	12,707	115,639	2,891	227,511

Näille tuloksille ( $\mu\text{g/g}$ ) tehtiin parittainen t-testi keskiarvoille, jonka tulokset esitellään taulukossa 27.

**Taulukko 27. Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille kuparin tuloksista.**

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	245,844	232,610
Varianssi	40,052	113,686
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,857	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	1,975	
P( $T \leq t$ ) yksisuuntainen	0,053	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P( $T \leq t$ ) kaksisuuntainen	0,105	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kuparin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,105 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.

## 8.5.3 Kromi

Punnitusmäärän mukaan laskettu kromin pitoisuus näytteissä, saatu mittaustulos ja saantoprosentit esitellään taulukossa 28.

**Taulukko 28. Näytteiden punnitusmäärät, laskennalliset tulokset, mittaustulokset ja saantoprosentit näytteiden sisältämälle kromille.**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	86,478	40,594	46,9
Näyte 2	12,515	105,126	51,479	49,0
Näyte 3	9,269	77,860	39,213	50,4
Näyte 4	9,716	81,614	40,652	49,8
Näyte 5	11,695	98,238	50,793	51,7
Näyte 6	11,294	94,870	47,434	50,0
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	88,553	70,548	79,7
Näyte 2	10,206	85,730	54,924	64,1
Näyte 3	10,578	88,855	58,163	65,5
Näyte 4	11,249	94,492	59,837	63,3
Näyte 5	14,56	122,304	77,922	63,7
Näyte 6	12,707	106,739	69,525	65,1

Mikroaaltomärkäpolttomenetelmä antaa kromin kohdalla selkeästi paremmat saantoprosentit. Molemmissa menetelmissä saannot jäävät kuitenkin varsin alhaisiksi. Laskettiin vielä, kuinka monta paljon kromia olisi tulosten perusteella µg/g. Tulokset esitellään taulukossa 29.

**Taulukko 29. Näytteiden punnitustulokset, mitattu tulos, näytteen sisältämä kromi (µg), ja kuinka paljon kromia olisi µg/g.**

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,295	40,594	1,015	98,578
Näyte 2	12,515	51,479	1,287	102,834
Näyte 3	9,269	39,213	0,980	105,764
Näyte 4	9,716	40,652	1,016	104,599
Näyte 5	11,695	50,793	1,270	108,578
Näyte 6	11,294	47,434	1,186	104,999
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,542	70,548	1,764	167,303
Näyte 2	10,206	54,924	1,373	134,538
Näyte 3	10,578	58,163	1,454	137,462
Näyte 4	11,249	59,837	1,496	132,983
Näyte 5	14,56	77,922	1,948	133,795
Näyte 6	12,707	69,525	1,738	136,785

Näille tuloksille ( $\mu\text{g/g}$ ) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille, jonka tulokset esitellään taulukossa 30.

**Taulukko 30. Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille kromin tuloksista.**

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	104,225	140,478
Varianssi	11,176	175,682
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,824	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	-5,508	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,001	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,003	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kromin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,003 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.

## 9 Tulosten tarkastelu ja päätelmät

Työn tarkoituksena oli ottaa käyttöön ja validoida mikroaaltomärkäpolttomenetelmä näytteiden käsittelyyn. Validoinnilla saatiin määritettyä mikroaaltomärkäpolttomenetelmälle toteamis- ja määritysrajat ja tutkittua mittaustulosten toistuvuus ja tarkkuus sarjan sisäisillä ja sarjojen välisillä näytteillä. Mittausalueena oli 0–2000 µg/l. Kaikilla elementeillä määritysrajat olivat alle HTP-arvojen.

Toistuvuus oli hyvä näytteillä 10 µg/l (100 µg/l\*) ja 2000 µg/l. Näytteillä 1 µg/l (10 µg/l\*) suhteelliset keskihajonnat olivat suurimmillaan 65 % molybdeenillä sarjan sisäisissä toistuvuusnäytteissä ja 77 % titaanilla sarjan ulkoisissa toistuvuusnäytteissä, lukuunottamatta alumiinia ja kromia, joiden kohdalla näyttäisi olevan kontaminaatio. Molempien kohdalla tulokset ovat myös alle määritysrajan. Tulokset ovat alle määritysrajan myös elementeillä Ti, Fe, Cu, ja Zn. Syy korkeisiin suhteellisiin keskihajontoihin voi olla laitteen suorituskyky mitattaessa pieniä pitoisuuksia. Mikroaaltomärkäpolttomenetelmällä kontrollinäytteiden tarkkuus oli hyvä, lukuun ottamatta pienintä kontrollinäytettä 1 µg/l. Tarkkuus oli hyvä kontrollinäytteillä 10 µg/l ja 2000 µg/l.

Validointiin sisältyi myös mikroaaltomärkäpolttomenetelmän vertaaminen perinteiseen happopolttomenetelmään. Vertailu monielementtistandardiseoksilla osoitti, ettei menetelmien välillä ole merkitsevää tilastollista eroa luottamustasolla 95 % elementeillä B, Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Sn, Tl, Pb ja Bi. Tilastollisesti merkitsevä ero menetelmien välillä oli elementeillä Be, Al, V, As, Se, Cd, Sb ja Ba.

Vertailu keinopölyllä osoitti, että tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 % ei ollut nikkelin, kuparin, mangaanin, vanadiinin ja lyijyn kohdalla. Tilastollisesti merkitsevä ero löytyi kromin, kadmiumin ja alumiinin kohdalla. Alumiinin kohdalla mikroaaltomärkäpolttomenetelmällä valmistetut näytteet olivat selkeästi kontaminoituneet. Tämä voi johtua esim. hajotuksessa käytetystä typpihaposta, joka oli p.a.-laatua ja lisättiin annostelijasta. Tarkkuudet referenssimateriaalin sisältämiin metallipitoisuuksiin olivat elementeillä alhaisimmillaan kromin kohdalla hiekkahaudemenetelmässä (46,9 %) ja mikroaaltomärkäpolttomenetelmässä (66,9 %), ja korkeimmillaan kontaminoituneen alumiinin kohdalla (131,5 %). Muiden elementtien kohdalla tarkkuudet olivat välillä 73,1 – 93,8 %.

Selkeyden kannalta olisi hyvä, että olisi käytetty vain yhtä monielementtistandardiliuosta kahden eri valmistajan tuotteen sijaan, sellaista, jossa kaikkia elementtejä olisi yhtä suuri



pitoisuus. Samoin olisi ehkä ollut tarpeen, että molempien menetelmien näytteiden käsittelyssä olisi käytetty S.p.A.-laadun puhtaita happoja kontaminaatioiden minimoimiseksi.

Vaikka menetelmien välillä oli joidenkin elementtien kohdalla tilastollisesti merkitsevää eroa, soveltuu mikroaaltomärkäpolttomenetelmä tulosten perusteella näytteiden käsittelyyn. Perusteena on, että kaikkien toistuvuusmittausten tarkkuus pitoisuudella 10 µg/l (100 µg/l) mikroaaltomärkäpolttomenetelmällä oli  $100 \pm 10$  % (lukuun ottamatta alumiinia ja kromia), ja pitoisuudella 2000 µg/l tarkkuus oli  $100 \pm 15$  %. Poikkeamat tavoitearvosta olivat menetelmän mittausepävarmuuden sisällä, joka on pienille pitoisuuksille < 50 % ja suurille < 30 % standardi SFS-EN 482 + A1:n mukaan. [29.]

## Lähteet

- 1 Työterveyslaitoksen internet-sivusto. <https://www.ttl.fi/palvelu/tyohygieniset-analyysit/>. Viitattu 20.3.2017.
- 2 Finlex, oikeusministeriön omistama oikeudellisen aineiston julkinen ja maksuton Internet-palvelu. <http://www.finlex.fi/sv/esitykset/he/2005/20050181>. Viitattu 13.4.2017.
- 3 Työturvallisuuskeskuksen internet-sivusto. [http://ttk.fi/files/4661/Tyohygienia.\\_Kemialliset\\_biologiset\\_ja\\_fysikaaliset\\_haittatekijat.pdf](http://ttk.fi/files/4661/Tyohygienia._Kemialliset_biologiset_ja_fysikaaliset_haittatekijat.pdf). Viitattu 20.4.2017.
- 4 Työterveyslaitoksen internet-sivusto. <https://www.ttl.fi/tyoymparisto/altisteet/ohjearovot-tavoitetasot-tyoympariston-haittatekijoille/>. Viitattu 20.3.2017.
- 5 Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisu 2016:8, HTP-arvot 2016, haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. <https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/79109>. Viitattu 17.4.2017.
- 6 Työhygieniä. Työterveyslaitos. 2008. Painopaikka: Otavan kirjapaino, Keuruu.
- 7 Työterveyslaitos. Hengittävän pölyn näytteenotto. [https://www.ttl.fi/wp-content/uploads/2016/12/Polyn\\_punnitus\\_ilmanaytteista\\_naytteenotto-ohje.pdf](https://www.ttl.fi/wp-content/uploads/2016/12/Polyn_punnitus_ilmanaytteista_naytteenotto-ohje.pdf). Viitattu 12.5.2017.
- 8 Ruismäki, Mia. Ulkoilman monitorointi, Metropolia Ammattikorkeakoulu, luentomateriaali s-2015, ympäristöanalytiikka.
- 9 Rantanen, Salme & Pääkkönen, Rauno. Työsuojelujulkaisuja 86. Työhygieniä, kemialliset ja fysikaaliset tekijät. Työsuojeluhallinto, Tampere 2008. <http://docplayer.fi/37232-Tyosuojelujulkaisuja-86-salme-rantanen-rauno-paakkonen-tyohygienia-kemialliset-ja-fysikaaliset-tekijat-tyosuojeluhallinto.html>. Viitattu 14.3.2017.
- 10 Handbook on the Toxicology of Metals. Edited by Nordberg, Gunnar F., Fowler, Bruce A., Nordberg, Monica and Friberg, Lars T. Third edition. Elsevier B.V., 2007.
- 11 Tietoverkko pölyn torjunnan avuksi. [http://virtual.vtt.fi/virtual/proj3/polyverkko/kpl\\_1\\_4.htm](http://virtual.vtt.fi/virtual/proj3/polyverkko/kpl_1_4.htm). Viitattu 10.5.2017.
- 12 Suomi, Johanna. Kemiallisen näytteen esikäsittely. Otava 2009.
- 13 Montaser, Akbar, editor. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Wiley-VCH 1998.

- 14 CEM Mars –mikroaaltouunin verkkosivusto. [www.cem.com/mars-6/](http://www.cem.com/mars-6/). Viitattu 12.3.2017.
- 15 Etälukio-verkkosivusto. Aine ja säteily. <http://www02.oph.fi/etalukio/fysiikka/fysiikka8/smsateily.html>. Viitattu 24.3.2017.
- 16 The Electromagnetic Spectrum. National Aeronautics and Space Administration. <https://image.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>. Viitattu 14.5.2017.
- 17 Explain That Stuff! -verkkosivusto. How do magnetrons work? <http://www.explainthatstuff.com/how-magnetrons-work.html>. Viitattu 12.3.2017.
- 18 <http://www.scrapmetaljunkie.com/260/how-to-scrap-a-magnetron-2>. Viitattu 12.3.2017.
- 19 Scientific American –verkkosivusto. <https://www.scientificamerican.com/article/bring-science-homes-soap-microwave/>. Viitattu 12.3.2017.
- 20 Cooking using electricity. Physics World -verkkosivusto. [http://www.hk-phy.org/energy/domestic/cook\\_phy04\\_e.html](http://www.hk-phy.org/energy/domestic/cook_phy04_e.html). Viitattu 13.3.2017.
- 21 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita. 2008.
- 22 Köymäri, Harri. iCAP RQ ICP-MS –koulutuskansio ja luentomateriaali, Hosmed. 2016.
- 23 There's a Lot to Like About iCAP. Analyte Guru –verkkosivusto. <http://analyte-guru.com/theres-a-lot-to-like-about-icap/>. Viitattu 16.4.2017.
- 24 Ekman, Asta. ICP-MS -tekniikka. Metropolia Ammattikorkeakoulu, luentomateriaali, yhdistelmätekniikat. 2015.
- 25 Ekman, Asta. ICP-MS tekniikka: Laitteiston virittäminen, validointi ja näytteiden analysointi. Metropolia Ammattikorkeakoulu, luentomateriaali, yhdistelmätekniikat. 2015.
- 26 Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1649B, Urban Dust. National Institute of Standards & Technology.

- 27 Koriseva Eija, Niiranen Jukka ja Ruismäki Mia. Analyysimenetelmän validointi käytännössä. Metropolia Ammattikorkeakoulu, luentomateriaali, analyysimenetelmän validointi. 4.12.2014.
- 28 Koriseva Eija. Tilasto, merkitsevyystestit. Metropolia Ammattikorkeakoulu, luentomateriaali, tilastomatematiikka. 19.11.2014.
- 29 Standardi SFS-EN 482 + A1. Workplace exposure. General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Suomen standardoimisliitto SFS. Vahvistettu 2015-11-09.

## Monielementtistandardiseosten sisältämien metallien pitoisuudet

ICP multi-element standard VI, Merck. Certificate of Analysis, sivu 2.

Mass concentration (w/v)  $\pm$  expanded measurement uncertainty

1.10580.0100 HC69208280				
Element	Certified value mg/l	Uncertainty mg/l	Traceable to SRM®	Batch Code
Ag	10.0	$\pm 0.5$	SRM 3151	992212
Al	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3101a	140903
As	98	$\pm 5$	SRM 3103a	100818
B	98	$\pm 5$	SRM 3107	110830
Ba	9.7	$\pm 0.5$	SRM 3104a	070222
Be	102	$\pm 5$	SRM 3105a	090514
Bi	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3106	991212
Ca	989	$\pm 20$	SRM 3109a	130213
Cd	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3108	130116
Co	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3113	000630
Cr	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3112a	030730
Cu	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3114	121207
Fe	100	$\pm 5$	SRM 3126a	140812
Ga	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3119a	140124
K	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3141a	140813
Li	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3129a	100714
Mg	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3131a	140110
Mn	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3132	050429
Mo	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3134	130418
Na	9.7	$\pm 0.5$	SRM 3152a	120715
Ni	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3136	120619
Pb	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3128	101026
Rb	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3145a	150622
Se	101	$\pm 5$	SRM 3149	100901
Sr	10.0	$\pm 0.5$	SRM 3153a	990906
Te	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3156	892901
Tl	9.9	$\pm 0.5$	SRM 3158	993012
U	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3164	080521
V	9.8	$\pm 0.5$	SRM 3165	992706
Zn	99	$\pm 5$	SRM 3168a	120629
This Certificate of Analysis is based on the data from the accredited Merck, Darmstadt, Germany Calibration Laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.				

The expanded measurement uncertainty  $U$  is calculated as  $U = k \cdot U_{\text{characterisation}}$ , where  $k = 2$  is the coverage factor for a 95% coverage probability and  $U_{\text{characterisation}}$  is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.

*A. Yildirim*

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim  
(Laboratory manager)

## Monielementtistandardiseosten sisältämien metallien pitoisuudet

Multi-element quality control standard for ICP, Certificate of Analysis, VWR Chemicals.



### CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

This document is designed and the certified value(s) and uncertainty(ies) are determined in accordance with ISO Guide 31<sup>(1)</sup>, ISO Guide 35<sup>(2)</sup>, and Eurachem / CITAC Guides<sup>(3)</sup>.

Lot N: F26332

Barcode: 87804003

Certification Date: 24.11.2016

Date of Stability last check:

Description of the Reference Material (CRM):

Solution of: Al 100mg/l; Ag 100mg/l; As 100mg/l; B 100mg/l; Ba 100mg/l; Be 100mg/l; Bi 100mg/l; Ca 100mg/l; Cd 100mg/l; Co 100mg/l; Cr 100mg/l; Cu 100mg/l; Fe 100mg/l; K 100mg/l; Li 100mg/l; Mg 100mg/l; Mn 100mg/l; Mo 100mg/l; Na 100mg/l; Ni 100mg/l; Pb 100mg/l; Sb 100mg/l; Se 100mg/l; Sr 100mg/l; Ti 100mg/l; Tl 100mg/l; V 100mg/l; Zn 100mg/l; Matrix: 5% HNO<sub>3</sub>

Material Number:

85006.186

Certified value/  
Uncertainty:

Element

Certified Value and  
Uncertainty [mg/l]:

Metrological traceability:

Al	100.12 ± 0.30 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3101a Lot 060502
Ag	100.10 ± 0.31 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3151 Lot 992212
As	100.65 ± 0.54 <sup>(a)</sup>	IVL CRM No CGAS1-1 Lot G2-AS02102
B	100.18 ± 0.34 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3107 Lot 110830
Ba	100.21 ± 0.33 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3104a Lot 070222
Be	99.89 ± 0.28 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3105a Lot 090514
Bi	99.71 ± 0.37 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3106 Lot 961212
Ca	99.34 ± 0.23 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3109a Lot 130213
Cd	99.28 ± 0.33 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3108 Lot 130116
Co	99.76 ± 0.26 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3113 Lot 000630
Cr	99.85 ± 0.27 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3112a Lot 030730
Cu	100.23 ± 0.25 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3114 Lot 121207
Fe	99.30 ± 0.30 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3126a Lot 140812
K	100.45 ± 0.32 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3141a Lot 140813
Li	99.66 ± 0.31 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3129a Lot 100714
Mg	99.40 ± 0.22 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3131a Lot 050302
Mn	99.77 ± 0.29 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3132 Lot 050429
Mo	100.03 ± 0.32 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3134 Lot 891307
Na	100.69 ± 0.32 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3152a Lot 120715
Ni	99.76 ± 0.32 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3136 Lot 120619
Pb	99.53 ± 0.63 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3128 Lot 101028
Sb	99.70 ± 0.35 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3102a Lot 061229
Se	99.28 ± 0.54 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3149 Lot 100901
Sr	100.07 ± 0.27 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3153a Lot 990908
Ti	100.50 ± 0.28 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3162a Lot 050808
Tl	100.01 ± 0.42 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3158 Lot 993012
V	99.86 ± 0.35 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3165 Lot 992706
Zn	99.43 ± 0.30 <sup>(a)</sup>	NIST SRM No 3168a Lot 120629

Method(s) of  
certification used:

CRM's calibration procedure(s):

Notes:

(y) WQP 5.15.1.24

The certified value was obtained by a weighted mean of the results of two independent methods among: Classical Volumetric, Primary Gravimetric, Instrumental (ICP/OES, ICP/MS or IC)

#### Concept of Certification and traceability statement:

This certified reference material is produced using a high-purity starting material, acid from sub-boiling and 18 MΩm deionized water. The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor  $k = 2$ , which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of

## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Titaani

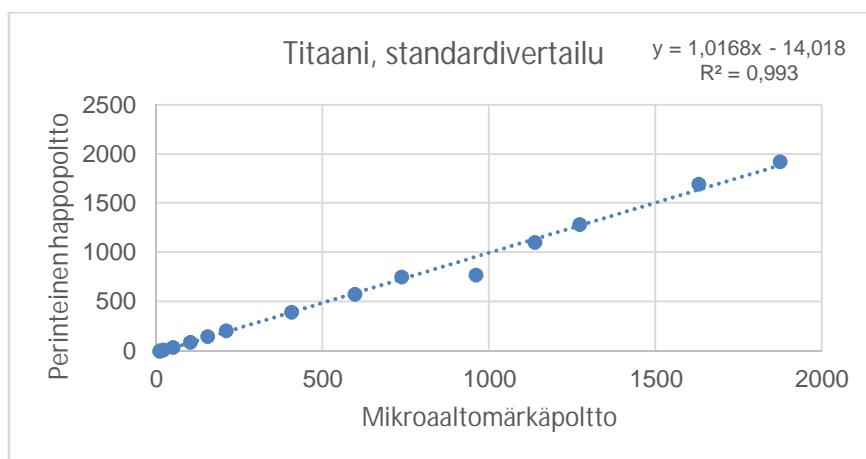
Näyte, Ti	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	6,561	5,728
KO-10	9,820	9,740
KO-20	18,527	17,826
KO-50	48,857	44,106
KO-100	99,126	95,662
KO-150	151,507	152,377
KO-200	207,942	210,671
KO-400	404,165	398,733
KO-600	595,134	583,966
KO-800	735,241	755,537
KO-1000	957,969	779,134
KO-1200	1134,928	1108,889
KO-1400	1270,004	1288,572
KO-1800	1627,120	1699,129
KO-2000	1871,796	1931,815

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	609,246	605,459
Varianssi	395650,099	411951,808
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,996	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	0,267	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,397	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,793	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa titaanin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,793 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Vanadiini

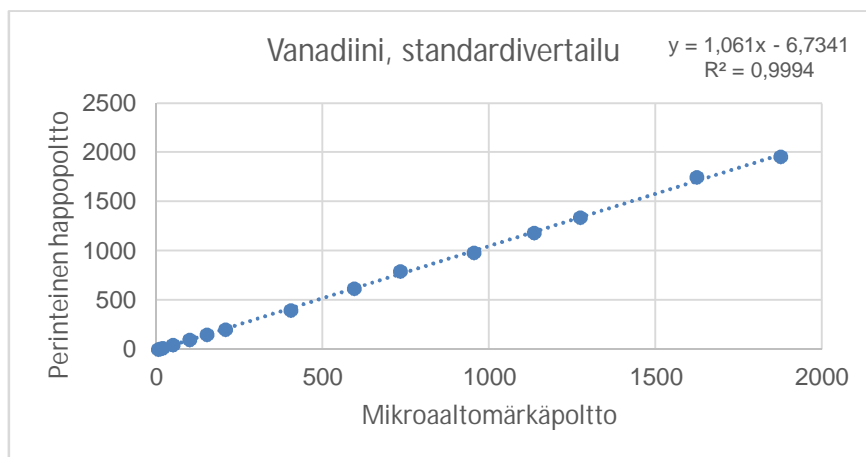
Näyte, V	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,437	4,757
KO-10	9,869	9,487
KO-20	18,004	17,887
KO-50	48,636	45,196
KO-100	98,212	97,747
KO-150	150,712	153,403
KO-200	205,039	204,410
KO-400	401,452	396,369
KO-600	592,859	619,204
KO-800	730,689	793,918
KO-1000	951,521	983,310
KO-1200	1133,660	1183,982
KO-1400	1270,814	1344,381
KO-1800	1621,027	1749,731
KO-2000	1873,991	1961,684

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	607,395	637,698
Varianssi	395353,642	445295,188
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,824	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,007	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,014	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa vanadiinin osalta tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,014 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.





## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Kromi

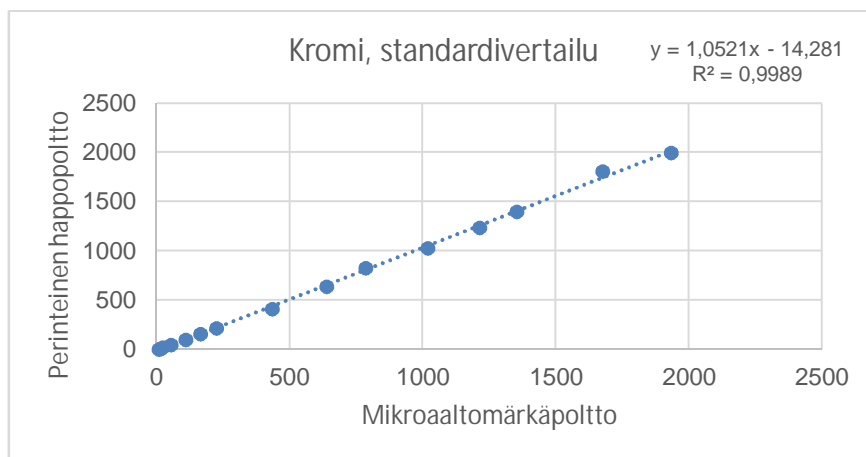
Näyte, Cr	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	7,439	5,141
KO-10	13,375	10,446
KO-20	21,279	18,952
KO-50	53,741	47,829
KO-100	107,435	102,494
KO-150	163,045	160,053
KO-200	223,412	214,185
KO-400	432,369	409,419
KO-600	636,812	642,066
KO-800	783,334	826,580
KO-1000	1016,869	1028,763
KO-1200	1212,393	1236,406
KO-1400	1350,749	1402,103
KO-1800	1674,452	1808,281
KO-2000	1930,639	2001,523

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	641,823	660,949
Varianssi	427017,698	473142,354
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,812	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,046	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,091</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kromin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,091 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Rauta

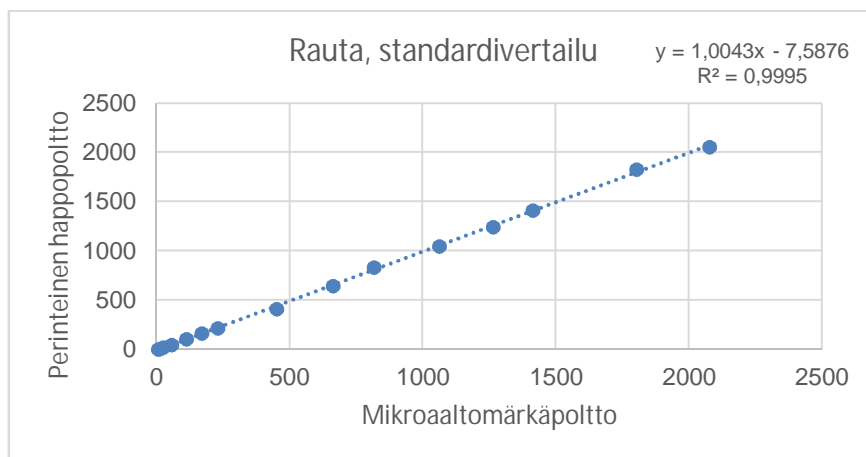
Näyte, Fe	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	4,694	5,059
KO-10*	11,596	9,594
KO-20	23,407	22,159
KO-50	54,053	48,126
KO-100	110,157	105,657
KO-150	168,972	162,786
KO-200	228,209	215,951
KO-400	448,662	415,026
KO-600	661,351	643,988
KO-800	814,687	835,007
KO-1000	1060,554	1051,730
KO-1200	1262,669	1246,681
KO-1400	1412,122	1413,679
KO-1800	1801,924	1832,479
KO-2000	2074,355	2059,469

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	675,827	671,159
Varianssi	486480,326	490916,362
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	1,185	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,128	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,256</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa raudan kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,256 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Mangaani

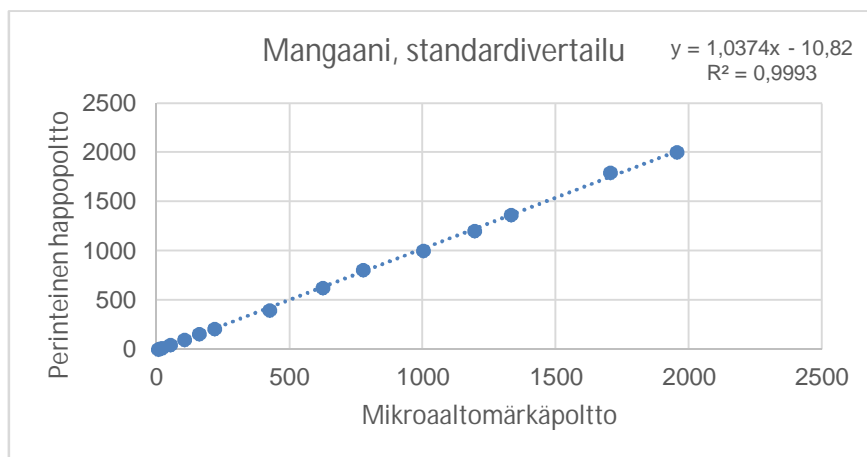
Näyte, Mn	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,644	4,743
KO-10	10,526	9,280
KO-20	18,783	17,789
KO-50	51,151	45,938
KO-100	103,346	98,914
KO-150	159,466	156,042
KO-200	215,139	208,145
KO-400	423,700	398,986
KO-600	623,781	626,447
KO-800	773,848	808,210
KO-1000	1000,074	1006,089
KO-1200	1192,721	1206,005
KO-1400	1330,296	1370,832
KO-1800	1701,582	1795,982
KO-2000	1951,764	2002,958

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	637,388	650,424
Varianssi	432585,286	465877,758
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,673	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,058	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,116	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa mangaanin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,116 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Nikkeli

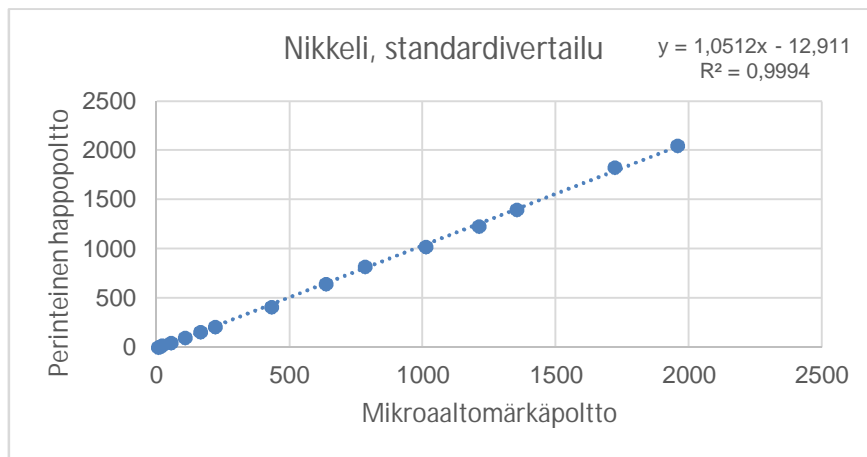
Näyte, Ni	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,810	4,763
KO-10	10,739	10,145
KO-20	19,437	18,500
KO-50	52,230	47,488
KO-100	106,583	101,744
KO-150	162,408	159,713
KO-200	219,528	212,892
KO-400	430,219	410,135
KO-600	634,677	645,074
KO-800	781,533	823,460
KO-1000	1010,234	1024,506
KO-1200	1209,772	1233,313
KO-1400	1351,326	1399,526
KO-1800	1720,032	1827,782
KO-2000	1954,610	2050,689

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	644,542	664,649
Varianssi	438968,383	485386,813
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,049	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,030	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,060	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa nikkelin osalta tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,060 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Koboltti

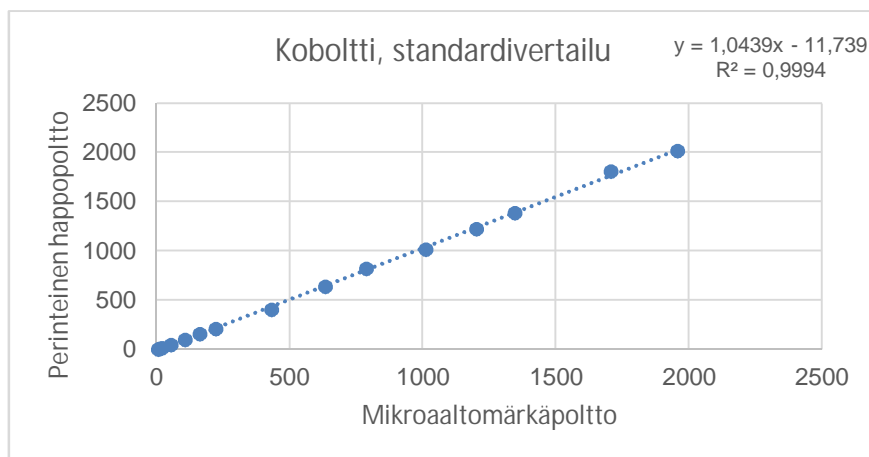
Näyte, Co	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,616	4,761
KO-10	10,542	9,579
KO-20	19,402	18,203
KO-50	51,908	46,896
KO-100	106,004	100,608
KO-150	161,879	158,882
KO-200	221,143	211,314
KO-400	429,699	407,507
KO-600	631,790	640,606
KO-800	785,011	821,924
KO-1000	1010,291	1018,724
KO-1200	1200,182	1226,409
KO-1400	1344,450	1389,642
KO-1800	1704,665	1807,835
KO-2000	1954,471	2019,763

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	642,404	658,844
Varianssi	435276,468	474588,099
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,898	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,039	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,078</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa koboltin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,078 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Kupari

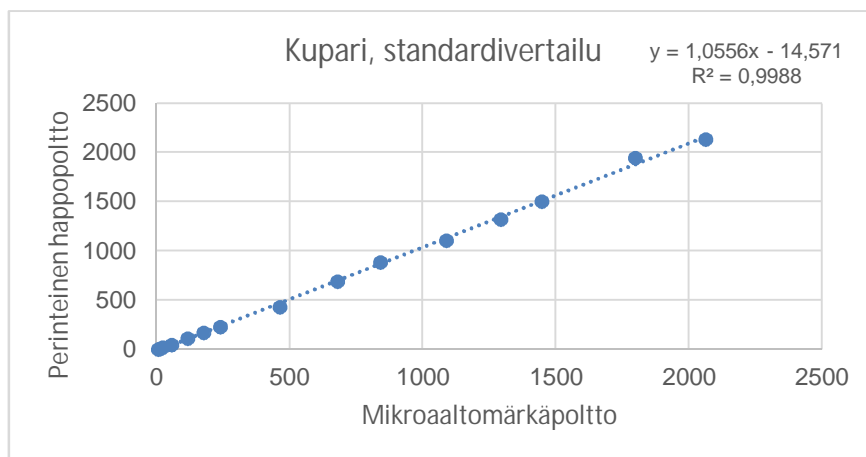
Näyte, Cu	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,878	5,027
KO-10	11,415	10,137
KO-20	20,631	21,009
KO-50	56,101	49,788
KO-100	114,317	109,425
KO-150	175,140	171,137
KO-200	236,921	226,893
KO-400	462,573	429,644
KO-600	678,401	694,736
KO-800	838,206	889,819
KO-1000	1086,168	1104,958
KO-1200	1290,484	1325,118
KO-1400	1445,639	1503,901
KO-1800	1796,517	1950,225
KO-2000	2060,468	2139,190

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	685,191	708,734
Varianssi	489005,928	545597,618
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,949	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,036	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,072</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kuparin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,072 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Sinkki

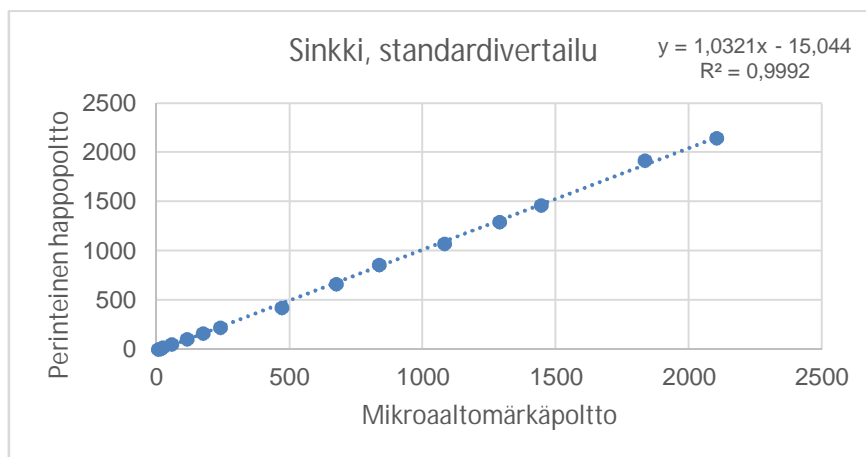
Näyte, Zn	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	5,161	5,009
KO-10*	13,069	9,928
KO-20	22,003	21,106
KO-50	54,217	52,669
KO-100	112,029	105,813
KO-150	173,120	166,244
KO-200	238,269	222,816
KO-400	469,767	422,730
KO-600	672,732	667,387
KO-800	835,121	859,579
KO-1000	1079,585	1074,559
KO-1200	1286,358	1299,414
KO-1400	1442,458	1465,140
KO-1800	1832,730	1921,058
KO-2000	2102,179	2151,514

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	689,253	696,331
Varianssi	501893,069	535065,606
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-0,887	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,195	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,390</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa sinkin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,390 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Arseeni

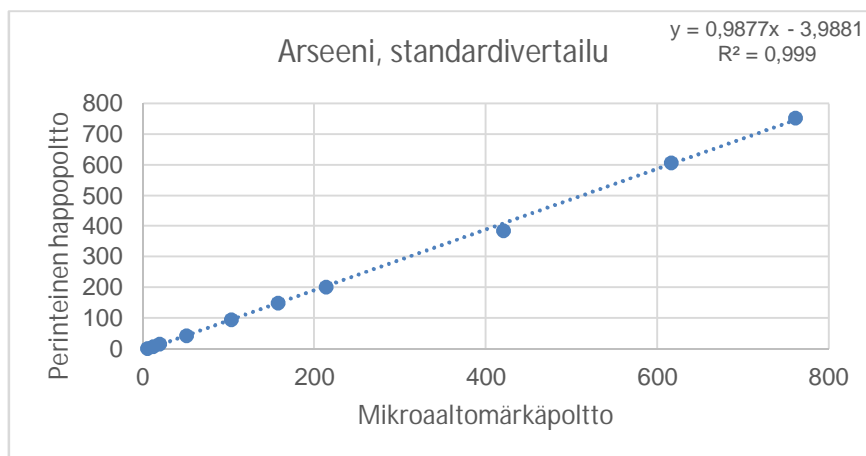
Näyte, As	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	4,509	4,571
KO-10*	10,822	9,204
KO-20	18,380	18,123
KO-50	49,776	44,419
KO-100	101,921	96,886
KO-150	156,524	151,896
KO-200	212,623	203,210
KO-400	419,534	388,327
KO-600	615,223	609,117
KO-800	760,283	755,167
KO-1000	995,073	695,814
KO-1200	1175,628	1103,508
KO-1400	1323,899	1164,887
KO-1800	1697,195	1186,234
KO-2000	1945,093	819,177

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	234,959	228,092
Varianssi	73725,319	71999,826
Havainnot	10,000	10,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	9,000	
t Tunnusluvut	2,407	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,020	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,833	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,039	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,262	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa arseenin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,039 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %. Mittaustulokset hiekkahaudenäytteillä KO-1000 – KO-2000 jäävät selkeästi alhaisiksi, ja ne on jätetty t-testin ja kuvaajan ulkopuolelle. Tämä voi johtua arseenin mahdollisesta haihtumisesta polton aikana.





## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Seleeni

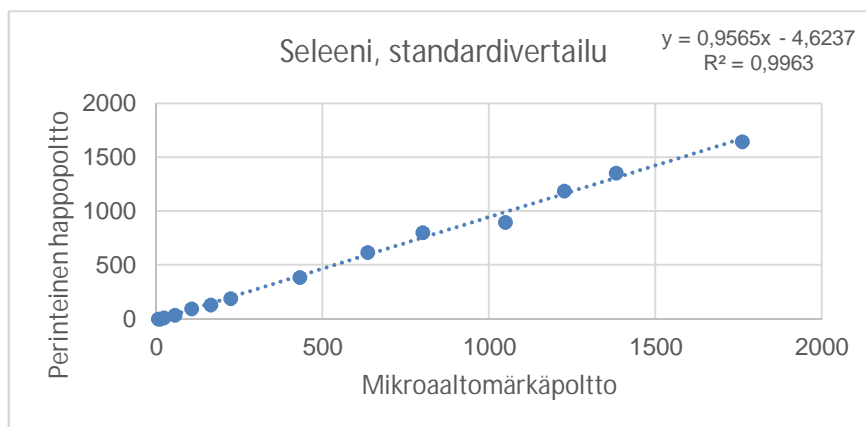
Näyte, Se	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5*	4,377	4,343
KO-10*	9,113	9,209
KO-20	20,553	16,626
KO-50	53,705	41,718
KO-100	103,976	98,714
KO-150	162,284	136,890
KO-200	220,630	194,739
KO-400	429,258	391,973
KO-600	633,504	625,333
KO-800	798,620	808,605
KO-1000	1047,225	905,088
KO-1200	1224,150	1195,757
KO-1400	1380,024	1357,454
KO-1800	1757,986	1653,222
KO-2000	2009,992	1636,225

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	560,386	531,405
Varianssi	346643,524	318339,914
Havainnot	14,000	14,000
Pearsonin korrelaatio	0,998	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	13,000	
t Tunnusluvut	2,535	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,012	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,771	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,025	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,160	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa seleenin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,025 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %. Seleenin tulos perinteisellä happopolttomenetelmällä poikkeaa vastaavasta mikroaaltomärkäpoltton tuloksesta kontrollinäytteellä KO-2000, ja se on jätetty t-testin ja kuvaajan ulkopuolelle.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Molybdeeni

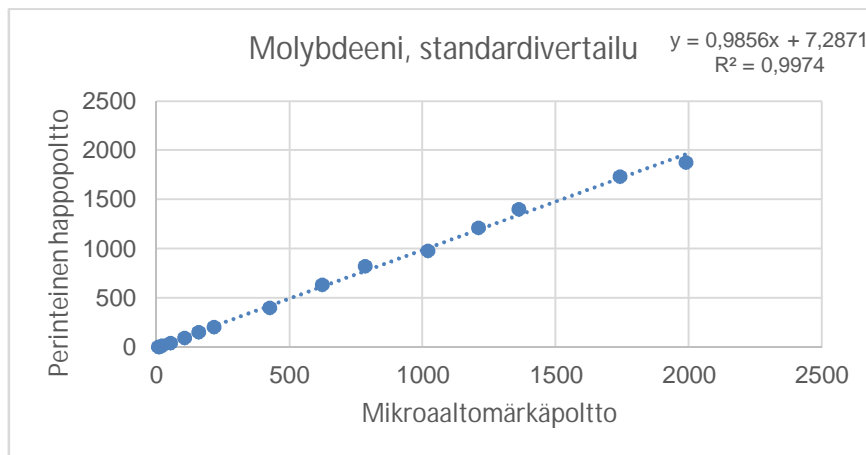
Näyte, Mo	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	5,024	5,260
KO-10	10,224	9,711
KO-20	18,565	18,398
KO-50	50,119	46,353
KO-100	102,034	101,400
KO-150	156,893	158,466
KO-200	214,716	211,408
KO-400	423,137	404,638
KO-600	619,076	638,064
KO-800	781,457	828,646
KO-1000	1016,707	983,462
KO-1200	1207,361	1217,653
KO-1400	1358,564	1409,860
KO-1800	1738,490	1742,272
KO-2000	1985,560	1882,329

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	645,862	643,861
Varianssi	450138,161	438435,886
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	0,220	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,415	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,829	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa molybdeenin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,829 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Kadmium

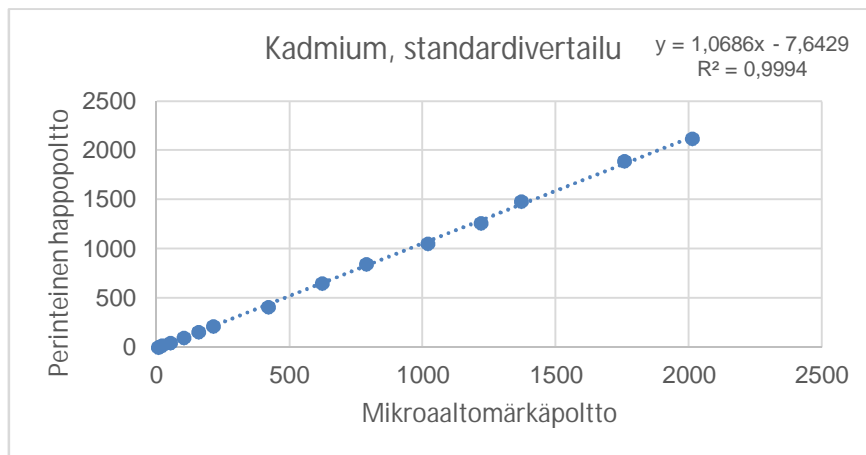
Näyte, Cd	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,424	4,711
KO-10	10,016	9,596
KO-20	18,461	18,398
KO-50	49,810	46,763
KO-100	101,682	102,108
KO-150	155,236	160,824
KO-200	211,422	214,365
KO-400	418,746	413,536
KO-600	620,200	655,100
KO-800	786,796	848,744
KO-1000	1017,851	1056,805
KO-1200	1217,165	1264,883
KO-1400	1368,447	1482,431
KO-1800	1754,789	1895,278
KO-2000	2010,079	2125,275

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	649,675	686,588
Varianssi	459987,209	525543,961
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,880	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,006	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,012</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kadmiumin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,012 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

Tina

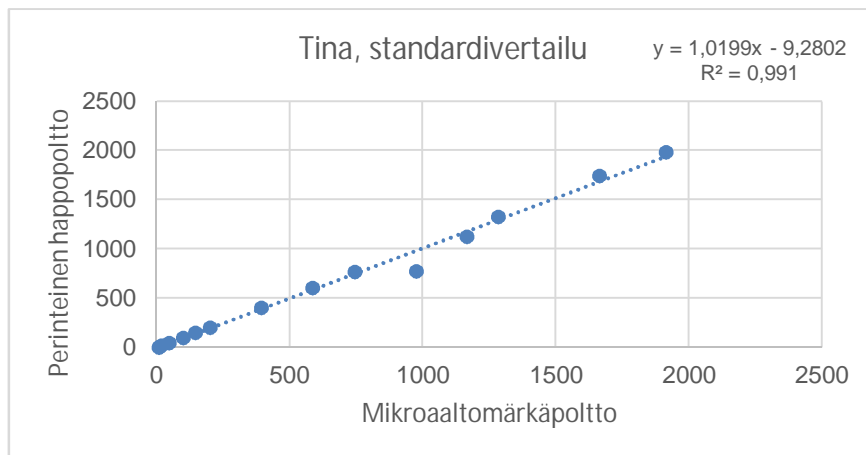
Näyte, Sn	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	6,611	4,901
KO-10	9,805	10,015
KO-20	16,237	19,089
KO-50	46,611	48,013
KO-100	99,357	99,293
KO-150	144,454	149,179
KO-200	198,568	204,230
KO-400	391,971	408,290
KO-600	583,181	603,969
KO-800	743,388	767,794
KO-1000	973,009	773,841
KO-1200	1162,768	1126,764
KO-1400	1281,678	1332,540
KO-1800	1662,134	1744,248
KO-2000	1912,009	1984,563

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	615,452	618,449
Varianssi	414095,287	434671,672
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,996	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-0,182	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,429	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,858	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa tinan kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,858 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Antimoni

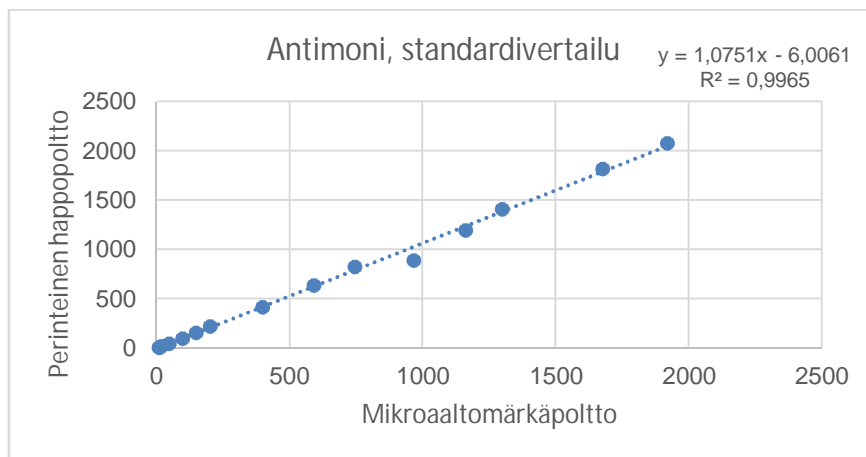
Näyte, Sb	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	7,597	5,209
KO-10	9,436	10,424
KO-20	17,267	18,288
KO-50	46,429	45,633
KO-100	96,428	101,320
KO-150	146,227	159,015
KO-200	199,593	222,983
KO-400	396,869	420,989
KO-600	589,484	639,017
KO-800	743,951	829,081
KO-1000	964,255	895,842
KO-1200	1158,682	1201,857
KO-1400	1295,189	1412,097
KO-1800	1673,620	1821,689
KO-2000	1916,056	2082,614

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	617,406	657,737
Varianssi	416846,722	483453,113
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,998	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,459	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,014	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,028	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa antimonin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,028 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Barium

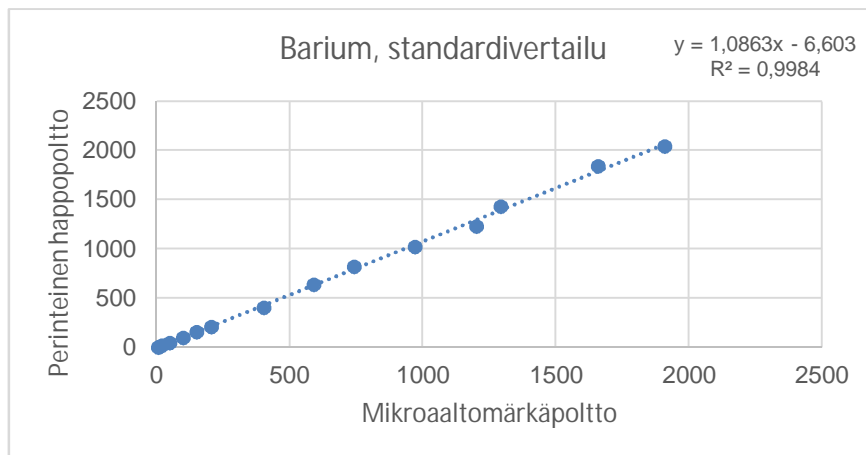
Näyte, Ba	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,228	4,740
KO-10	9,583	9,389
KO-20	18,980	19,343
KO-50	47,808	45,964
KO-100	97,893	100,196
KO-150	149,403	157,674
KO-200	202,982	207,955
KO-400	400,973	403,975
KO-600	589,414	640,274
KO-800	741,031	823,057
KO-1000	968,365	1025,689
KO-1200	1200,936	1230,638
KO-1400	1290,372	1436,124
KO-1800	1657,158	1841,001
KO-2000	1907,054	2042,247

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	619,079	665,884
Varianssi	415169,026	490664,151
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	0,999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,917	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,006	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
<b>P(T&lt;=t) kaksisuuntainen</b>	<b>0,011</b>	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa bariumin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,011 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Tallium

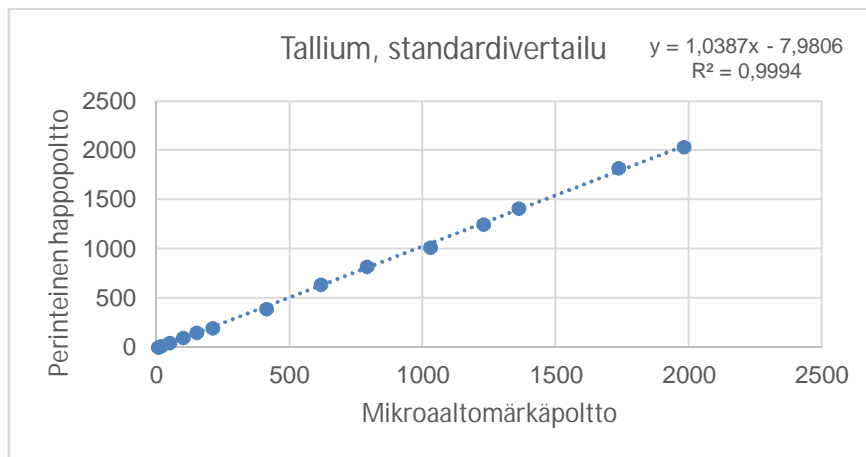
Näyte, TI	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,313	4,437
KO-10	9,812	9,021
KO-20	17,727	17,638
KO-50	47,285	44,488
KO-100	98,149	96,456
KO-150	148,334	151,170
KO-200	208,271	199,989
KO-400	410,400	395,609
KO-600	615,743	638,965
KO-800	788,436	820,271
KO-1000	1027,007	1019,326
KO-1200	1227,335	1250,728
KO-1400	1358,641	1415,947
KO-1800	1734,662	1825,275
KO-2000	1978,351	2040,266

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	644,964	661,972
Varianssi	452651,191	488687,344
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-2,125	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,026	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,052	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa talliumin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,052 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Lyijy

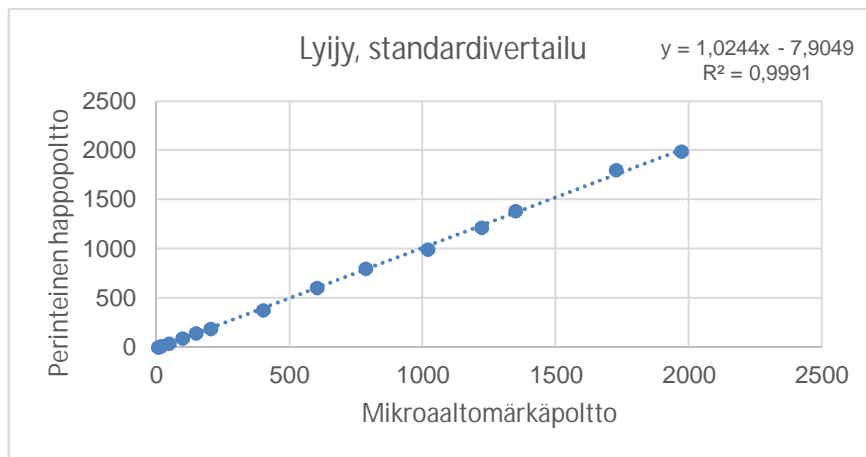
Näyte, Pb	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,258	4,433
KO-10	9,482	8,877
KO-20	17,175	16,902
KO-50	46,546	43,193
KO-100	96,222	93,608
KO-150	146,456	147,108
KO-200	201,142	193,625
KO-400	399,836	381,777
KO-600	600,252	604,522
KO-800	783,733	804,176
KO-1000	1018,082	994,409
KO-1200	1219,144	1217,726
KO-1400	1346,909	1388,877
KO-1800	1723,287	1807,222
KO-2000	1969,817	1990,906

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	638,823	646,491
Varianssi	448113,683	470659,413
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,124	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,140	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,280	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa lyijyn kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,280 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.





## Standardivertailunäytteiden tuloksia

### Vismutti

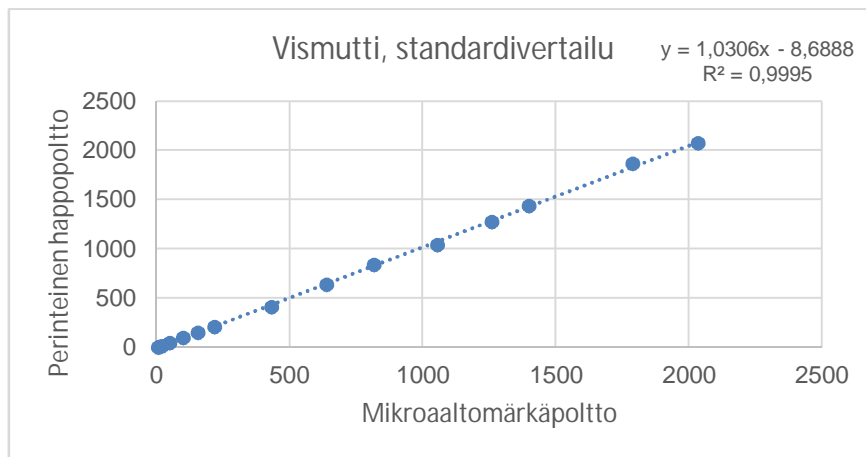
Näyte, Bi	Mikro µg/l	HH µg/l
KO-5	4,163	4,369
KO-10	9,838	8,923
KO-20	17,797	18,007
KO-50	48,280	44,771
KO-100	99,322	97,412
KO-150	152,558	154,742
KO-200	217,061	209,412
KO-400	429,320	408,744
KO-600	636,540	642,052
KO-800	814,257	839,481
KO-1000	1054,266	1042,600
KO-1200	1258,127	1276,636
KO-1400	1396,481	1439,173
KO-1800	1785,908	1866,753
KO-2000	2032,583	2077,984

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	663,767	675,404
Varianssi	478008,312	508000,438
Havainnot	15,000	15,000
Pearsonin korrelaatio	1,000	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	14,000	
t Tunnusluvut	-1,683	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,057	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,114	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,145	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa vismutin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,114 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.



## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Mangaani

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	138,777	95,950	69,1
Näyte 2	12,515	168,702	121,472	72,0
Näyte 3	9,269	124,946	94,410	75,6
Näyte 4	9,716	130,972	94,613	72,2
Näyte 5	11,695	157,649	117,820	74,7
Näyte 6	11,294	152,243	114,427	75,2
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	142,106	118,035	83,1
Näyte 2	10,206	137,577	104,019	75,6
Näyte 3	10,578	142,591	105,937	74,3
Näyte 4	11,249	151,637	115,938	76,5
Näyte 5	14,56	196,269	141,685	72,2
Näyte 6	12,707	171,290	126,471	73,8

Mangaanin osalta saantoprosentit ovat kohtalaiset molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, paljonko mangaania olisi µg/g.

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,295	95,950	2,399	233,001
Näyte 2	12,515	121,472	3,037	242,653
Näyte 3	9,269	94,410	2,360	254,639
Näyte 4	9,716	94,613	2,365	243,447
Näyte 5	11,695	117,820	2,946	251,860
Näyte 6	11,294	114,427	2,861	253,291
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	Tulos µg	µg/g
Näyte 1	10,542	118,035	2,951	279,917
Näyte 2	10,206	104,019	2,600	254,798
Näyte 3	10,578	105,937	2,648	250,371
Näyte 4	11,249	115,938	2,898	257,663
Näyte 5	14,56	141,685	3,542	243,278
Näyte 6	12,707	126,471	3,162	248,821

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Mangaani

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	246,482	255,808
Varianssi	69,487	164,211
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,910	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	-1,104	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,160	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,320	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa mangaanin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,320 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Vanadiini

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	141,659	115,865	81,8
Näyte 2	12,515	172,206	144,201	83,7
Näyte 3	9,269	127,541	111,092	87,1
Näyte 4	9,716	133,692	114,159	85,4
Näyte 5	11,695	160,923	138,700	86,2
Näyte 6	11,294	155,405	135,717	87,3
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	145,058	127,221	87,7
Näyte 2	10,206	140,435	114,793	81,7
Näyte 3	10,578	145,553	122,796	84,4
Näyte 4	11,249	154,786	128,072	82,7
Näyte 5	14,56	200,346	157,589	78,7
Näyte 6	12,707	174,848	139,574	79,8

Vanadiinin osalta saantoprosentit ovat melko hyvät molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, paljonko vanadiinia olisi µg/g.

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,295	115,865	2,897	281,361
Näyte 2	12,515	144,201	3,605	288,056
Näyte 3	9,269	111,092	2,777	299,633
Näyte 4	9,716	114,159	2,854	293,740
Näyte 5	11,695	138,700	3,467	296,494
Näyte 6	11,294	135,717	3,393	300,419
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,542	127,221	3,181	301,701
Näyte 2	10,206	114,793	2,870	281,191
Näyte 3	10,578	122,796	3,070	290,216
Näyte 4	11,249	128,072	3,202	284,631
Näyte 5	14,56	157,589	3,940	270,585
Näyte 6	12,707	139,574	3,489	274,601

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Vanadiini

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	293,284	283,821
Varianssi	54,244	125,677
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,646	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	1,369	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,115	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,229	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa vanadiinin kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,229 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 % vanadiinin määrittämisen kohdalla.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Kadmium

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	10,748	11,163	103,9
Näyte 2	12,515	13,016	13,421	103,1
Näyte 3	9,269	9,677	9,931	102,6
Näyte 4	9,716	10,144	9,896	97,6
Näyte 5	11,695	12,163	12,446	102,3
Näyte 6	11,294	11,791	12,015	101,9
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	10,964	11,085	101,1
Näyte 2	10,206	10,614	9,832	92,6
Näyte 3	10,578	11,001	9,596	87,2
Näyte 4	11,249	11,699	11,059	94,5
Näyte 5	14,56	15,142	13,506	89,2
Näyte 6	12,707	13,215	11,682	88,4

Kadmiumin kohdalla saantoprosentit ovat hyvät molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, paljonko kadmiumia olisi µg/g.

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,295	11,163	0,279	27,107
Näyte 2	12,515	13,421	0,336	26,811
Näyte 3	9,269	9,931	0,248	26,785
Näyte 4	9,716	9,896	0,247	25,462
Näyte 5	11,695	12,446	0,311	26,604
Näyte 6	11,294	12,015	0,300	26,595
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,542	11,085	0,277	26,287
Näyte 2	10,206	9,832	0,246	24,084
Näyte 3	10,578	9,596	0,240	22,679
Näyte 4	11,249	11,059	0,276	24,578
Näyte 5	14,56	13,506	0,338	23,190
Näyte 6	12,707	11,682	0,292	22,984

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Kadmium

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	26,561	23,967
Varianssi	0,324	1,800
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	0,070	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	4,474	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,003	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,007	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa kadmiumin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,007 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 %.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

Lyijy

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	5297,395	4808,497	90,8
Näyte 2	12,515	6439,718	6124,477	95,1
Näyte 3	9,269	4769,457	4562,997	95,7
Näyte 4	9,716	4999,465	4602,238	92,1
Näyte 5	11,695	6017,779	5657,405	94,0
Näyte 6	11,294	5811,441	5519,457	95,0
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	5424,492	5215,739	96,2
Näyte 2	10,206	5251,599	4786,325	91,1
Näyte 3	10,578	5443,016	4766,204	87,6
Näyte 4	11,249	5788,285	5366,213	92,7
Näyte 5	14,56	7491,994	6386,104	85,2
Näyte 6	12,707	6538,514	5616,148	85,9

Lyijyn kohdalla saantoprosentit ovat hyvät molemmilla menetelmillä. Laskettiin vielä, paljonko lyijyä olisi µg/g.

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,295	4808,497	120,212	11676,777
Näyte 2	12,515	6124,477	153,112	12234,272
Näyte 3	9,269	4562,997	114,075	12307,146
Näyte 4	9,716	4602,238	115,056	11841,905
Näyte 5	11,695	5657,405	141,435	12093,640
Näyte 6	11,294	5519,457	137,986	12217,675
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,542	5215,739	130,393	12368,951
Näyte 2	10,206	4786,325	119,658	11724,293
Näyte 3	10,578	4766,204	119,155	11264,427
Näyte 4	11,249	5366,213	134,155	11925,978
Näyte 5	14,56	6386,104	159,653	10965,151
Näyte 6	12,707	5616,148	140,404	11049,319

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.



## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Lyijy

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	12061,903	11549,687
Varianssi	62369,612	303339,933
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,777	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	1,648	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,080	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,160	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa lyijyn kohdalla tulokseksi:

$P > 0,050$  ( $0,160 > 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa luottamustasolla 95 %.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Alumiini

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,295	7412,400	5247,087	70,8
Näyte 2	12,515	9010,800	6887,415	76,4
Näyte 3	9,269	6673,680	5449,815	81,7
Näyte 4	9,716	6995,520	5750,279	82,2
Näyte 5	11,695	8420,400	6905,011	82,0
Näyte 6	11,294	8131,680	6302,889	77,5
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Laskettu tulos (µg/l)	Tulos (µg/l)	Saanto-%
Näyte 1	10,542	7590,240	11565,201	152,4
Näyte 2	10,206	7348,320	9244,905	125,8
Näyte 3	10,578	7616,160	9828,643	129,0
Näyte 4	11,249	8099,280	10210,217	126,1
Näyte 5	14,56	10483,200	13176,961	125,7
Näyte 6	12,707	9149,040	11895,936	130,0

Alumiinin osalta mikroaaltomärkäpolttomenetelmällä käsitellyt näytteet antavat aivan liian suuria saantoprosentteja. Kyseessä on selkeä kontaminaatio. Menetelmien erona oli myös käytetyt reagenssit – happopoltossa käytettiin S.p.A.-laadun happoja, kun taas mikroaaltomärkäpolttomenetelmässä p.a.-laatuista typpihappoa. Tämä saattaisi olla kontaminaation lähde. Laskettiin vielä, paljonko alumiinia olisi µg/g.

Perinteinen happopoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,295	5247,087	131,177	12741,834
Näyte 2	12,515	6887,415	172,185	13758,320
Näyte 3	9,269	5449,815	136,245	14699,037
Näyte 4	9,716	5750,279	143,757	14795,901
Näyte 5	11,695	6905,011	172,625	14760,605
Näyte 6	11,294	6302,889	157,572	13951,853
Mikroaaltomärkäpoltto	Punnittu mg	Tulos (µg/l)	µg	µg/g
Näyte 1	10,542	11565,201	289,130	27426,486
Näyte 2	10,206	9244,905	231,123	22645,760
Näyte 3	10,578	9828,643	245,716	23228,972
Näyte 4	11,249	10210,217	255,255	22691,389
Näyte 5	14,56	13176,961	329,424	22625,277
Näyte 6	12,707	11895,936	297,398	23404,296

Näille tuloksille (µg/g) tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille.

## Keinopölyvertailunäytteiden tuloksia

### Alumiini

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	14117,925	23670,363
Varianssi	652180,380	#####
Havainnot	6,000	6,000
Pearsonin korrelaatio	-0,841	
Arvioitu keskiarvojen ero	0,000	
va	5,000	
t Tunnusluvut	-9,049	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,000	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,015	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,0003	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,571	

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille antaa alumiinin kohdalla tulokseksi:

$P < 0,050$  ( $0,0003 < 0,050$ ), jonka perusteella menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero luottamustasolla 95 % alumiinin määrittelyn kohdalla.